МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

В. П. Шапорев, О. В. Шестопалов, О. О. Мамедова, Г. Ю. Бахарєва,
Б. Б. Кобилянський, О. П. Пушкова

БІОЛОГІЧНІ МЕТОДИ ОХОРОНИ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ВІД ЗАБРУДНЕННЯ НАФТОПРОДУКТАМИ

Монографія

ЗАТВЕРДЖЕНО
редакційно-видавничою Радою
університету,
протокол № 2 від 25. 06. 2015р.

Харків
НТУ «ХПІ»
2015

УДК 502.172:543.383.2:504.5

ББК 20.1:35.514

Б 63

Публікується за рішенням вченої ради університету

(протокол № 10 від 27.11.2015)

Рецензенти:

В. О. Юрченко, д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри безпеки життєдіяльності та інженерної екології ХНУБА

М. А. Цейтлін, д-р техн. наук , професор, професор кафедри хімічної техніки та промислової екології НТУ «ХПІ»

Шапорев В. П.

Б 63 Біологічні методи охорони навколишнього середовища від забруднення нафтопродуктами: Монографія / Шапорев В. П., Шестопалов О. В., Мамедова О. О., Бахарєва Г. Ю. та ін. – Х. : НТУ «ХПІ», 2015. – 216 с.

ISBN 978-617-7319-01-5

У монографії наведено сучасні уявлення про стан навколишнього середовища при забрудненні нафтопродуктами. Викладено основи захисту навколишнього середовища від забруднення нафтопродуктами, наведено дослідження щодо такого захисту, що надасть змогу запобігти забрудненню навколишнього середовища нафтопродуктами. Дана монографія рекомендована для ознайомлення студентами, які навчаються за спеціальністю «Екологія», та кваліфікованими фахівцями у галузі природоохоронної діяльності задля проведення промислових випробувань запропонованих методик та обладнання.

Табл. 20 Іл. 54 Бібліогр. 225

УДК 502.172:543.383.2:504.5

ББК 20.1:35.514

Б 63

ISBN 978-617-7319-01-5

ПЕРЕДМОВА

Забруднення навколишнього середовища нафтою й нафтопродуктами є одним з найбільш масштабних та небезпечних видів впливу людини на навколишнє середовище. Промисловість, транспорт, оборонний комплекс – практично усі ланки економічної інфраструктури зіштовхуються із проблемою забруднення навколишнього середовища нафтопродуктами в процесі виробництва і у аварійних ситуаціях.

Сучасні масштаби розвитку економіки та, пов'язане із цим зростання забруднення навколишнього середовища, ставлять під загрозу екологічну рівновагу та здоров'я націй. Це вимагає пошуку нових засобів боротьби із забрудненням навколишнього середовища, які б дозволили повністю ліквідувати забруднення, без необхідності вивозу, переробки, знешкодження або поховання відходів, а також, відновили та стимулювали процеси самовідновлення природних екосистем.

Метою даної роботи є аналіз наявних способів біологічної детоксикації від забруднення довкілля нафтопродуктами. Для досягнення цієї мети було проведено як теоретичні дослідження, які ґрунтуються на критичному аналізі більш ніж 200 джерел інформації, так і власні дослідження ефективності біологічних методів захисту довкілля від забруднення нафтопродуктами.

Матеріал, що надано у монографії, може бути використано студентами під час вивчення окремих розділів курсу «Основи створення маловідходних технологій», «Біотехнологічний захист навколишнього середовища», «Біологічні методи очищення та дезодорації газових викидів», «Біоіндикація» та ін., які викладаються під час підготовки за спеціальністю 7(8).04010601 «Екологія та охорона навколишнього середовища». Це надає можливості підвищити якість підготовки студентів до практичної діяльності у галузі проектування очисного обладнання.

РОЗДІЛ 1. Аналіз забруднення навколишнього середовища нафтопродуктами

1.1 Характеристика нафти як забруднювача довкілля

Нафта – рідка складна суміш вуглеводнів (в основному і органічних кисневих, азотистих і сірчистих з'єднань темно-коричневого кольору (рідше світлого), щільністю 0,73-1,04 г/см^3.

Сорти нафти густиною до 0,9 г/см^3 називаються легкими, із більшою щільністю – важкими. Теплова продуктивність нафти 10000-11000 ккал/кг [1].

За вмістом основного вуглеводневого компонента нафти розділяються на три групи: метанові (парафінові), нафтенові й ароматичні [2, 3]. Крім того, існують змішані (метано-нафтенові та ін.) нафти.

Нафта має велике значення для народного господарства; вона використовується не тільки у вигляді палива, але і є найціннішою сировиною для одержання множини продуктів особливо хімічної промисловості.

Елементний склад і властивості нафти залежать від родовища і можуть коливатися у доволі широких межах. Численними хімічними аналізами встановлено, що нафта складається головним чином з вуглецю і водню – відповідно 79,5–87,5 і 11,0–14,5% від маси. Окрім них, у нафті присутні ще три елементи – сірка, кисень і азот. Їх загальна кількість звичайно складає 0,5–8%. У дуже незначних концентраціях в нафтах зустрічаються метали – ванадій, нікель, залізо, алюміній, мідь, магній, барій, стронцій, марганець, хром, кобальт, молібден, калій, натрій, цинк, кальцій, срібло, галій та ін., а також бор, миш'як, йод. Загальний склад металів у нафті рідко перевищує 0,02–0,03% від її маси.

За фізичними властивостями нафта – рідина від світло-коричневого (майже безбарвна) до темно-бурого (майже чорного) кольору (хоча бувають екземпляри навіть смарагдово-зеленої нафти). Середня молекулярна маса 220-300 г/моль (іноді 450-470). Щільність нафти, як і інших вуглеводнів, сильно залежить від температури і тиску. Вона містить велике число різних органічних

речовин і тому характеризується не температурою кипіння, а температурою початку кипіння рідких вуглеводнів (>28 °С, рідше ≥100 °С у разі важких нафт) і фракційним складом – виходом окремих фракцій, що переганяють спочатку при атмосферному тиску, а потім під вакуумом в певних температурних межах, як правило до 450-500 °С (википає ~ 80 % об'єму проби), рідше 560-580 °С (90-95 %). Температура кристалізації від – 60 до + 30 °С; залежить переважно від вмісту в нафті парафіну (чим його більше, тим температура кристалізації вище) і легких фракцій (чим їх більше, тим ця температура нижче). В'язкість змінюється в широких межах (від 1,98 до 265,90 $мм^2/с$ для різних нафт), визначається фракційним складом нафти і її температурою (чим вона вище і більше кількість легких фракцій, тим нижче в'язкість), а також вмістом смолисто-асфальтенових речовин (чим їх більше, тим в'язкість вище). Питома теплоємність 1,7-2,1 кДж/(кг·К); питома теплота згорання (нижча) 43,7-46,2 МДж/кг; діелектрична проникність 2,0-2,5; електрична провідність від $2 \cdot 10^{-10}$ до $0,3 \cdot 10^{-18}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ [4].

Нафта розчинна в органічних розчинниках, в звичайних умовах не розчинна у воді, але може утворювати з нею стійкі емульсії. У технології для відділення від нафти води і розчиненої в ній солі проводять обезводнення і знесолення.

В складі нафти виділяють легкі фракції (начало кипіння 200°С), де переважають метанові вуглеводні (алкани). Вміст легких фракцій в нафті різних родовищ і навіть різних продуктивних горизонтів одного і того ж родовища сильно змінюються. Істотне значення у складі нафти мають циклоалкани і ароматичні вуглеводні (арени – C_nH_m).

Ароматичні вуглеводні – найбільш токсичні компоненти нафти. Вони є хронічними токсикантами. Зокрема, до дуже активних і швидкодіючих токсикантам відносяться низькокиплячі арени – бензол, ксилол, толуол і ін. Багато ароматичних вуглеводнів характеризуються яскраво вираженою мутагенвостью і канцерогенністю. Найбільш небезпечна група поліароматичних вуглеводнів. Вміст одного з найбільш токсичних з'єднань – 3,4 бензпірену в нафті коливається від 250 до 8050 $млрд^{-1}$.

Ароматичні вуглеводні стійкі до фізичних, хімічних, біохімічних перетворень; за наявності зовнішнього джерела можуть знаходитися у воді невизначено довгий час, обумовлюючи фонове забруднення. При створенні умов, сприяючих окисненню ароматичних вуглеводнів у водному середовищі, процес окиснення звичайно протікає до кінця: спочатку окиснюється бічний ланцюг з

поступовим укороченням її і утворенням бензолу – бензолкарбонової кислоти, а потім того або іншого фенолу з подальшим його окисненням.

Одним із значних компонентів нафти є тверді метанові вуглеводні (парафіни), вміст яких може досягати 15-20 %. Парафіни містяться практично у всіх нафтах. За вмістом парафінів виділяються три групи нафт: малопарафінові (парафіну – до 1,5 %), парафінові (1,5-6,0 %), високопарафінові (більше 6 %).

До не вуглеводневих компонентів нафти відносяться смоли і асфальтени, що грають дуже важливу роль в хімічній активності нафти. Їх Вміст коливається від 1-2 до 6-40 %. З цими групами з'єднань пов'язана основна частина мікроелементів нафти. Найбільш високі концентрації V і Ni, а на окремих родовищах в нафті і вуглеводневих газах досить багато Hg і As.

Важливими з екологічних позицій компонентами нафти є присутні в ній з'єднання сірки (елементарна, сірководнева, сульфідна, меркаптанова). Нафту класифікують за вмістом сірки на три класи: малосірчиста (до 0,5 %), сірчиста (0,5-2 %) і високосірчиста (2 %).

Ще один невуглеводневий компонент сирої нафти – мінералізовані пластові води. Склад пластових вод, які витягуються разом з нафтою, концентрації в них солей і співвідношення іонів, а відповідно, і ступінь їх екологічної небезпеки різновидна. Основні групи вод – хлоридно-натрієві (переважаючі) і хлоридно-кальцієві. Все води нафтових родовищ високо мінералізовані. Виділяються розсоли (вище 100 г/л) і солоні води (10-50 г/л). Для нафтових вод характерний підвищений вміст галогенів (Cl, Br, J), а також бору, барію, стронцію, а у ряді випадків – двухвалентного заліза і сірководню.

Нафтопродукти відносяться до рідин, що не змішуються з водою. Особливості міграції нафтопродуктів у геологічному середовищі визначаються їх фізико-хімічними властивостями, до яких відносять щільність, в'язкість, розчинність, летючість [5].

Умови міграції легких і важких нафтопродуктів у геологічному середовищі мають принципові відмінності.

В'язкість нафтопродуктів впливає на швидкість їх міграції в геологічному середовищі. Чим нижче в'язкість, тим вище міграційні властивості нафтопродуктів. Нафтопродукти з високою в'язкістю можуть не досягати ґрунтових вод, залишаючись нерухомими в зоні аерації.

Сильно леткі нафтопродукти здатні мігрувати в підземному повітрі зони аерації, що розширює область забруднення.

Окремі складові нафтопродуктів характеризуються високою розчинністю. Чим вище розчинність нафтопродукту – тим вищі його концентрації в підземних водах, і, відповідно, вони забруднюють більшу площу водоносного горизонту.

Здатність нафтопродуктів до сорбції уповільнює процес міграції [6].

У водному середовищі нафтопродукти мігрують в різних формах: у вигляді поверхневої плівки, в емульгованій формі, розчиненій формі і сорбованої завислими речовинами. Кількісне співвідношення міграційних форм нафти у воді не залишається строго постійним в часі і визначається не стільки механізмом надходження, скільки складом і властивостями нафтових вуглеводнів, гідродинамічним режимом, рівнем і характером фонової забрудненості водного об'єкту.

Процеси перенесення, що беруть участь в міграції і розподілі нафтопродуктів, можна розділити на:

- фізико-хімічні (адсорбція);
- гідродинамічні (дифузія, адвекція, конвективні рухи);
- гравітаційні (седиментація).

Зазвичай у момент надходження у водний об'єкт основна маса нафтопродуктів зосереджена в плівці, внаслідок чого на поверхні води появляються яскраво- і темнозабарвлені плями.

Плівкові нафтопродукти – нафтопродукти, що знаходяться на поверхні водного об'єкту у вигляді тонкого, нерідко мономолекулярного шару (плівки), є найбільш стійкою формою міграції нафти. Завдяки великій стійкості нафтові плівки здатні пересуватися під дією вітрів і течій на відстані до десятків і сотень кілометрів від місць надходження. Таким чином, нафта, що поступила у водний об'єкт, може здійснювати складний шлях, забруднюючи все нові і нові частини водного об'єкту. Зникнення плівки відбувається унаслідок випаровування легких фракцій, осідання на дно важчих фракцій і бактерійного окиснення [7, 8].

З часом відбувається перерозподіл між основними формами міграції, направлений у бік підвищення частки розчинених, емульгованих, сорбованих нафтопродуктів, і відповідним зменшенням їх вмісту в плівці [9, 10].

Розчинені нафтопродукти - нафтопродукти, що знаходяться у водній товщі в істинно розчиненому стані. У розчиненому стані у водному середовищі може знаходитися від 20 до 500 мг/дм нафтопродуктів, причому розчинність

легких фракцій нафти вище, ніж важких. Як правило, для розчинених нафтопродуктів характерний підвищений вміст низькомолекулярних ароматичних вуглеводнів (до 90 %), які володіють вищою розчинністю.

Емульговані нафтопродукти – нафтопродукти, що знаходяться у водній товщі у вигляді емульсії (розмір частинок більше 0,45 нм). Емульгування нафти і нафтопродуктів відбувається в результаті хвильового перемішування і проникнення вуглеводнів у водну масу і в донні відкладення.

Значні кількості нафтопродуктів, знаходячись в завислому стані, адсорбуються на частинках тонкодисперсних мінеральних і органічних завислих речовин і осідають спільно з ними на дно, накопичуючись в донних відкладеннях. У донні відкладення поступають і важкі фракції нафтопродуктів, що залишаються у водному середовищі при утилізації вуглеводнів бактеріями і при випаровуванні легких фракцій. Кількість нафтопродуктів, що осіли на дно, може досягати до 40 % від загальної кількості.

Нафтопродукти, що осіли на дно, поступають в харчовий ланцюг біоти, вступають у фізико-хімічну взаємодію з компонентами донних відкладень, надаючи різну (головним чином негативну) дію на бентосні організми і на стан інгредієнтів донних відкладень [11].

Таким чином, через деякий час після надходження у водний об'єкт в емульгованому і сорбованому завислими речовинами станах у водній масі знаходиться в середньому від 50 до 90 % нафтопродуктів, в розчиненому - від 10 до 90 %, частка плівкових нафтопродуктів не перевищує 1 %.

Порівняння молекулярно-масового розподілу вуглеводнів у водному шарі водорозчинної фракції нафти і плівці показує, що перехідна в розчинений стан частина збагачується низькомолекулярними компонентами, ароматичними і нафтеновими вуглеводнями, а максимум вуглеводнів в плівці направлений у бік високомолекулярних структур.

1.2. Характеристика забруднення довкілля нафтою і нафтопродуктами

1.2.1. Забруднення водних об'єктів нафтопродуктами

Нафта і нафтопродукти є найбільш поширеними забруднюючими речовинами у Світовому океані. За даними міжнародної організації IMCO, загальна кількість нафти і нафтопродуктів, що потрапляють щорічно у води Світового океану досягає 10 млн. т [12]. Найбільші втрати нафти пов`язані із переміщен-

ням її із місць видобування. Аварійні ситуації, злив танкерами за борт промивочних та баластових вод, - все це обумовлює постійну наявність полів забруднення на трасах морських шляхів. Великі маси нафти поступають з моря по рікам, із побутовими і дощовими стоками. Об`єм забруднення із цього джерела складає 2,0 млн. тонн/рік. Із стоками промисловості – щороку 0,5 млн. тонн нафти. Попадаючи до морського середовища нафта спочатку розтікається у вигляді плівки, утворюючи шари різної потужності. По кольору плівки можна визначити її товщину (табл. 1.1):

Таблиця 1.1 – Визначення кількості нафти за коліром та товщиною

Зовнішній вигляд	Товща, мкм	Кількість нафти, л/км^2
Ледве помітна	0,038	44
Срібний відблиск	0,76	88
Сліди забарвлення	0,152	176
Яскраво забарвлені розводи	0,303	352
Блідо зафарбовані	1,016	1170
Темно зафарбовані	2,032	2310

Нафтова плівка змінює склад спектру та інтенсивність проникнення в воду світла. Пропускання світла тонкими плівками сирої нафти складає від 11-10% (280 нм) до 60-70% (400 нм). Плівка товщиною 30-40 мкм повністю поглинає інфрачервоне випромінювання. Змішуючись із водою, нафта створює емульсію двох типів : пряму «нафту у воді» і зворотною – «вода у нафті». Прямі емульсії, складені з крапельок нафти діаметром до 0,5 мкм менш стійкі і характерні для нафт, що містять поверхнево активні речовини. При вилученні летючих фракцій, нафта утворює в`язкі обернені емульсії, які можуть зберігатися на поверхні, переноситися течією, викидатися на берег і осідати на дно.

Значні кількості нафтопродуктів поступають в поверхневі водні об'єкти (річки і водосховища) з недостатньо очищеними промисловими стічними водами, а також з розосередженим стоком. За даними Міністерства екології та природних ресурсів України разом із стічними водами до поверхневих водних об’єктів у 2012 році було скинуто 405,2 т нафтопродуктів [13].

Здатність водних об'єктів до самоочищення часто недостатньо для приведення якості природних вод в стан, що задовольняє нормативам, тому виникає

необхідність розробки методів зниження вмісту нафтопродуктів безпосередньо у водних об'єктах.

Джерела надходження вуглеводнів у водні об'єкти можна розділити на:

1) антропогенні (надходження в результаті господарської діяльності):

- первинні (надходження з недостатньо очищеними стічними водами, з дифузним стоком, в результаті аварій);
- вторинні (надходження з атмосферними опадами, "вихід" з донних відкладень);

2) природні (природний вміст вуглеводнів у воді).

Значні кількості нафтопродуктів поступають в поверхневі водні об'єкти із стічними водами підприємств нафтовидобувної, нафтопереробної, хімічної, металургійної і інших галузей промисловості. Особливістю промислових скидів є їх локальний характер, що приводить іноді до створення високих концентрацій нафти і нафтопродуктів на обмеженій ділянці акваторії.

Також до джерел забруднення відносяться системи опалювання, що працюють на нафти, операції обслуговування автомобілів (миття, стоянки, автозаправні станції, станції техобслуговування), несанкціоновані звалища відходів, забруднених нафтопродуктами (опала, піску, шламів, дрантя), гаражі, сховища нафтопродуктів.

Істотний внесок в надходження нафтопродуктів у водні об'єкти вносять дощові і талі води з територій населених пунктів.

Але крім організованого і розосередженого стоку, невід'ємною частиною на сьогодні є промислові і транспортні аварії.

Виникнення аварійних ситуацій і ситуацій надзвичайного характеру, пов'язаних із забрудненням навколишнього середовища, на потенційно небезпечних об'єктах можуть бути обумовлені як небезпечними природними явищами (геологічними, метеорологічними, гідрологічними), так і причинами, що носять техногенний характер (порушення технології і правил експлуатації об'єктів, помилки в проектуванні і будівництві і т.п.). Екологічні катастрофи можуть викликатися також комплексом інших чинників.

1.2.2. Забруднення геологічного середовища нафтопродуктами

Забруднення геологічного середовища нафтопродуктами є глобальною екологічною проблемою, і особливу небезпеку становить для підземних вод зони активного водообміну, які складають біля 30% у забезпеченні питного водо-

постачання. Нафтопродукти – широко розповсюджені забруднювачі, для яких гранично допустимі концентрації (ГДК) на 1-2 порядки нижче їх розчинності. У зв'язку з цим потрапляння нафтопродуктів у водоносні горизонти робить непридатними для споживання великі об'єми питної води. Забруднення підземних вод нафтопродуктами відмічається у ряді міст України, зокрема, Херсоні, Луганську, Кременчуці, Луцьку, Узині та ін. Поблизу 128 великих водозаборів (сумарні експлуатаційні запаси – 3,8 млн. $м^3$/добу) розташовані об'єкти нафтопродуктозабезпечення, які є діючими або потенційними джерелами забруднення.

Основні форми надходження нафтопродуктів у геологічне середовище:

- у стані рідини в результаті експлуатаційних втрат чи аварійних розливів в процесі їх переробки, збереження, транспортування і споживання;
- у розчиненому та емульгованому стані, наприклад, зі стічними водами.

Надходячи в геологічне середовище у розчиненому та емульгованому стані, нафтопродукти мігрують згідно законів фільтрації води.

Надходячи в геологічне середовище у рідкому стані, нафтопродукти мігрують як рідина, що не змішується з водою. Якщо надходження нафтопродукту не перевищує утримуючу здатність ґрунту, він залишається в зоні аерації і подальша його міграція можлива шляхом розчинення в інфільтраційній воді. Якщо надходження нафтопродукту перевищує утримуючу здатність ґрунту, він досягає ґрунтового водоносного горизонту, формуючи на водній поверхні лінзу. Окремі вуглеводні здатні звітрюватись, формуючи газову оболонку над лінзою і надалі з інфільтрацією потрапляти в ґрунтові води, інші розчинятись в підземних водах і переноситись водним потоком. Процеси сорбції і деструкції уповільнюють швидкість міграції нафтопродуктів у геологічному середовищі, однак не можуть вважатись способом природного самоочищення підземних вод.

Виділені наступні типові гідрогеологічні схеми розміщення водозаборів за умовами забруднення нафтопродуктами [14]:

1а. В ґрунтовому водоносному горизонті, складеному породами з високою проникністю (піски, галечники). Нафтопродукти за короткий час проходять зону аерації, досягають водоносного горизонту і формують лінзу на водній поверхні. Потужність і форма лінзи залежить від об'єму надходження нафтопродуктів і фільтраційних властивостей порід. Окремі вуглеводневі складові розчиняються в ґрунтових водах і з потоком переносяться до водозабору – швидкість міграції залежить від коефіцієнту фільтрації і пористості порід. Водонос-

ний горизонт може експлуатуватись не тільки вертикальними, але й горизонтальними водозаборами, особливості конструкції останніх сприяють швидкому їх забрудненню.

1б. В ґрунтовому водоносному горизонті, що міститься в породах з відносно низькою проникністю (супіски, суглинки). Водоносні горизонти, складені такими породами, як правило, не використовують для централізованого водопостачання, але повсюди на Україні експлуатуються колодязями. Незважаючи на те, що швидкості руху нафтопродуктів у супісках, а тим більше, у суглинках значно нижчі, ніж у високопроникних породах, колодязь може розміщуватись близько від джерела забруднення, і в нього потрапляють нафтопродукти. У випадку, коли колодязь працює і стінками, і дном на поверхні води буде плавати шар нафтопродуктів. Якщо колодязь працює тільки дном, розташованим нижче лінзи нафтопродуктів, відбувається підтягування знизу забруднених розчиненими нафтопродуктами вод.

1в. В ґрунтовому водоносному горизонті, приуроченому до двошарової товщі порід (верхній шар складений супіщано-суглинистими відкладами, нижній – високопроникними породами). У верхньому шарі утворюється лінза нафтопродуктів, швидкість руху якої незначна. Відбувається процес розчинення окремих складових лінзи, і в результаті інтенсивного перетікання з верхнього шару в нижній розчинені нафтопродукти надходять у водоносний горизонт з високими фільтраційними властивостями, в якому зі значною швидкістю рухаються з потоком до водозабору.

2. В міжпластовому безнапірному водоносному горизонті. Для цієї схеми характерна наявність слабопроникного (глинистого) шару в зоні аерації.

3а. У напірному водоносному горизонті, перекритому витриманим слабопроникним шаром. Джерело забруднення формується в першому від поверхні землі водоносному горизонті. Забруднення продуктивного водоносного горизонту можливо тільки за рахунок перетікання забруднених розчиненими нафтопродуктами вод з водоносного горизонту, який залягає вище. Інтенсивність перетікання буде залежати від фільтраційних властивостей і потужності слабкопроникного шару, а також різниці напорів продуктивного водоносного горизонту і того, що залягає вище.

3б. У напірному водоносному горизонті, перекритому невитриманим слабопроникним шаром (при наявності гідрогеологічних "вікон"). Джерело забруднення формується у першому від поверхні землі водоносному горизонті. Через

невитриманість слабкпроникного шару відбувається інтенсивне перетікання розчинених нафтопродуктів крізь гідрогеологічні вікна у водоносний горизонт, що експлуатується. Висока провідність і тріщинуватість вміщуючих порід сприяють швидкій міграції нафтопродуктів до водозабору.

Забруднення ґрунтів нафтопродуктами тягне порушення повітряного режиму та водних властивостей ґрунтів. При закупорюванні капілярів ґрунтів нафтою порушується аерація і створюються анаеробні умови в ґрунтових процесах. Відзначається зміна і в живих мікроорганізмах що населяють ґрунт, знижується чисельність целюлозорозкладаючих мікроорганізмів і бактерій, які засвоюють сполуки азоту. Відбувається пригнічення окисно-відновних ферментативних процесів, що в кінцевому рахунку знижує біологічну активність і родючість ґрунтів. При забрудненні нафтою ґрунтового покриву може збільшуватися вміст органічного вуглецю і бітумінозних компонентів по всьому ґрунтовому профілю (нафта містить близько 85% вуглецю). Шкідливий вплив нафтопродуктів відзначається для багатьох видів ґрунтів, а процеси самоочищення протікають повільно [15].

1.2.3. Характеристика забруднення атмосфери нафтопродуктами

Щорічно за різними оцінками в атмосферу планети викидається 50 – 90 млн. т вуглеводнів. Значна частина цих викидів припадає на підприємства нафтопереробної та нафтогазовидобувної галузей промисловості. Питомі втрати вуглеводню за рахунок їх випаровування на нафтопереробних заводах (НПЗ) різних країн світу становлять 1,1 – 1,5 кг на 1 т. продукту [16].

Значне забруднення атмосферного повітря парами нафтопродуктів відбувається при заповненні та спорожненні резервуарів нафтосховищ при так званих «диханнях» резервуарів. З моменту видобутку до безпосереднього використання нафтопродукти піддаються більш ніж 20 перевалкам, при цьому 75% втрат відбувається від випарів і тільки 25% – від аварій і витоків [17]. Основна маса «дихаючих» резервуарів зосереджена на нафтопромислах, нафтоперекачувальних станціях і в резервуарних парках нафтопереробних заводів. На частку резервуарних парків припадає приблизно 70% всіх втрат нафтопродуктів на НПЗ.

Забруднення атмосфери парами нафти і нафтопродуктів відбувається також при наливанні автомобільних і залізничних цистерн на естакадах і при заправці автомашин на АЗС. Питомі втрати нафтопродуктів під час наливу залізничних цистерн в кілька разів перевищує втрати з резервуарів. За розрахунко-

вими даними автозаправні станції Росії викидають в атмосферу протягом року понад 140 тис. т. парів вуглеводнів, автозаправні станції Німеччині – 145 тис. т., Англії – 120 тис. т. [18].

Втрати вуглеводнів при «великих подихах» викликані стисненням пароповітряної суміші (ПВС) в газовому просторі (ГП) резервуара вступникам до нього рідким нафтопродуктом. Коли тиск в ДП досягне деякого граничного значення, відбувається викид частини ПВС в атмосферу через спеціальний «дихальний» клапан.

Втрати від «великих подихів» визначаються низкою факторів: об'ємом, температурою і газонасиченості нафтопродукту що закачується в резервуар, концентрацією парів нафтопродукту в ПВС, тиском в ГП. Вміст парів в ДП підвищується в процесі заповнення резервуара, однак основна маса парів вуглеводнів накопичується в ДП в період зберігання нафтопродукту в резервуарі. Середньорічні втрати від «великих подихів» складають близько 0,14 % від обсягу збереженої нафтопродукту [19].

1.3. Вплив забруднення нафтою та нафтопродуктами на живі організми

1.3.1 Вплив нафтопродуктів на водні екосистеми

Присутність нафтопродуктів у водному об'єкті приводить до пригнічення водної флори і фауни за рахунок загального погіршення якості води (зміни величини pH, кольоровості, появи специфічного присмаку і запаху). Ці зміни обумовлені наявністю у водному середовищі як нафтопродуктів, так і продуктів їх хімічного і біохімічного окиснення, токсичність яких часто перевищує токсичність початкових нафтопродуктів.

Вуглеводні, що знаходяться у водному об'єкті, вступають в складні взаємодії з екосистемою: з одного боку, нафта впливає на біоту як токсикант, а з іншою – гідробіонти впливають на нафту, здійснюючи процес її трансформації.

Відомо, що екологічна небезпека нафтопродуктів залежить від процесу перерозподілу фракцій, що відбувається в часі, за рахунок випаровування, розчинення, хімічного і біохімічного окиснення, емульгування, сорбування, температури і інших чинників. Основним результатом перерозподілу фракцій є зміна співвідношення між водорозчинною і нерозчинною складовими нафти у водному середовищі.

Водорозчинна фракція нафти містить переважно легкі аліфатичні і моноядерні ароматичні вуглеводні, співвідношення між якими дуже швидко (протягом перших годин) міняється у бік переважання останніх [20].

Ступінь токсичності і кумулятивний ефект нафти і нафтопродуктів знаходяться в прямій залежності від їх розчинності у воді. Оскільки найбільш розчинними є ароматичні вуглеводні, то і найбільш токсичними в ряду є ароматичні вуглеводні [21].

Додавання додаткових подвійних або потрійних зв'язків також сприяє підвищенню розчинності і, отже, токсичності вуглеводнів. Нафта і нафтопродукти надають певний токсичний ефект на фітопланктон [22].

Негативний вплив нафтопродуктів, особливо плівкових, в концентраціях 0,001 – 10 мг/дм^3 позначається на розвитку вищої водної рослинності (макрофітів).

Токсична дія нафти і нафтопродуктів на зоопланктон наголошувалася при концентрації 0,001 мл/дм^3. При концентрації нафтопродуктів, на рівні 0,1 мг/дм, зоопланктон гине [23].

Для водних організмів нафта і нафтопродукти є високотоксичними речовинами і відносяться до групи нервово-паралітичних отрут [24].

Вуглеводні нафти є в основному згубними для ранніх стадій розвитку гідробіонтів і не приводять до швидкого і масового вимирання дорослих організмів. Для ікри, памолоді риб і ракоподібних згубною виявляється концентрація нафти всього лише в 0,1 – 0,01 мг/дм [25], тоді як на дорослі організми така концентрація не дає токсичну дію.

Наркотичний ефект, що викликається у гідробіонтів нафтою і нафтопродуктами, пов'язаний з розчинною складовою, а необоротна токсична дія – з важкими фракціями, які викликають порушення газового і водного обмінів, процесів, фільтрації, ушкоджують зовнішні оболонки, проникають всередину організму, викликаючи згідно [25, 26] пошкодження хромосом.

Небезпека нафтового забруднення для гідробіонтів посилюється сумісною присутністю у водному середовищі важких металів, пестицидів, температурним чинником, оскільки при різних поєднаннях нафти з цими ксенобіотиками спостерігається синергічний ефект.

Особливістю вуглеводнів нафти є їх здатність вільно переходити з травного тракту в кровотік і упроваджуватися в жирову тканину [24], що створює

небезпеку транспорту вуглеводнів нафти в загальних трофічних зв'язках гідробіоценозів і проникнення цих речовин в організм людини.

Гранично допустима концентрація нафтопродуктів (у розчиненому і емульгованому стані) для води водних об'єктів господарсько-питного і культурно-побутового використання дорівнює 0,3 мг/дм^3, для рибогосподарських водних об'єктів – 0,05 мг/дм^3.

1.3.2 Вплив нафти на тварин і рослини

Нафта робить зовнішній вплив на птахів, їжу, забруднення яєць в кублах тощо. Зовнішнє забруднення нафтою руйнує оперення, спутує пір'я, викликає роздратування очей. Загибель є результатом дії холодної води, птахи тонуть. Птахи, які велику частину життя проводять на воді, найуразливіші до розливів нафти на поверхні водоймищ [27].

Птахи заковтують нафту, коли чистять дзьобом пір'я, п'ють, вживають забруднену їжу і дихають випаровуваннями. Заковтування нафти рідко викликає безпосередню загибель птахів, але веде до вимирання з голоду, хвороб, хижаків. Яйця птахів дуже чутливі до дії нафти. Невелика кількість деяких типів нафти може виявитися достатньою для загибелі в період інкубації.

Розлив нафти може здійснювати як швидкий, так і тривалий вплив на птахів. Випаровування від нафти, брак їжі і заходи щодо очищення можуть скоротити використання потерпілої ділянки. Загибель і скорочення відтворення, викликані розливами нафти, легше виявити на місцях або в колоніях, чим в масштабі регіону або цілого виду.

Морські ссавці, які в першу чергу виділяються наявністю хутра (морські видри, полярні ведмеді, тюлені, новонароджені морські котики) найчастіше гинуть від розливів нафти. Забруднене нафтою хутро починає сплутуватися і втрачає здатність утримувати тепло і воду. Дорослі тюлені і китоподібні (кити, морські свині і дельфіни) виділяються наявністю жирового шару, на який впливає нафта, підсилюючи витрату тепла. Крім того, нафта може викликати роздратування шкіри, очей і перешкоджати нормальній здібності до плавання.

Велика кількість нафти, що потрапила в організм, здатна привести до загибелі полярного ведмедя. Проте тюлені і китоподібні витриваліші і швидко переварюють нафту. Нафта, що потрапила в організм, може викликати шлунково-кишкові кровотечі, ниркову недостатність, інтоксикацію печінки, порушення кров'яного тиску. Пари від випаровувань нафти ведуть до проблем органів

дихання у ссавців, які знаходяться біля або в безпосередній близькості з великими розливами нафти.

Морські видри і тюлені особливо уразливі до розливів нафти із-за щільності розміщення, постійного перебування у воді і впливу на теплоізоляцію хутра.

Риби піддаються дії розливів нафти у воді при вживанні забрудненої їжі і води, а також при зіткненні з нафтою під час руху ікри. Загибель риби, виключаючи памолодь, відбувається звичайно при серйозних розливах нафти. Отже велика кількість дорослої риби у великих водоймищах від нафти не загине. Проте сира нафта і нафтопродукти відрізняються різноманітністю токсичної дії на різні види риб. Концентрація 0,5 мільйонної частки або менше нафти у воді здатна привести до загибелі форелі. Майже летальний ефект нафта надає на серці, змінює дихання, збільшує печінку, уповільнює зростання, руйнує плавники, приводить до різних біологічних і клітинних змін, впливає на поведінку.

Нафта і нафтопродукти діють на водну фауну в декількох напрямах:

- поверхнева плівка нафти затримує дифузію газів з атмосфери у воду і порушує газовий обмін водоймища, створюючи дефіцит кисню;
- маслянисті речовини, покриваючи поверхню зябер тонкою плівкою, порушують газообмін і приводять до асфіксії риб;
- водорозчинні з'єднання легко проникають в організм риб;
- при концентрації нафти 0,1 мг/л м'ясо риб набуває неусувного “нафтового” запаху і присмаку;
- донні відкладення нафти підривають кормову базу водоймищ і поглинають кисень з води.

Токсичність нафти і нафтопродуктів для риб коливається в широких межах. Гостре отруєння більшості видів риб наступає при концентрації емульгованих нафтопродуктів 16 – 97 мг/л. Неочищена бакинська нафта викликає загибель осетрових при концентрації 100 - 200 мг/л, а при 50 мг/л спостерігається зниження їх зростання і розвитку. З костистих риб до нафти чутливіша памолодь жереха і судака, для яких токсичні концентрації її перевищують 60 мг/л. Стійкіші сом, сазан і вобла. Вони гинуть при концентраціях 200 мг/л. Средньолетальні концентрації нафтових фракцій, в яких переважають толуол, бензол і ксилол, складають для карасів 19,8 мг/л (експозиція 48 годин). Бензин і дизельне паливо токсичні для памолоді форелі в концентраціях 40 – 100 мг/л.

Личинки і памолодь риб найбільш чутливі до дії нафти, розливи якої можуть погубити ікру риб і личинки, що знаходяться на поверхні води, а памолодь – в дрібних водах.

Безхребетні є хорошими індикаторами забруднення від скидів через свою обмеженість в пересуванні. Вплив розливів нафти на безхребетні може тривати від тижня до 10 років. Це залежить від виду нафти; обставин, при яких відбувся розлив і його впливи на організми. Колонії безхребетних (зоопланктон) у великих об'ємах води повертаються до колишнього (до розливу) стану швидше, ніж ті, які знаходяться в невеликих об'ємах води. Це відбувається із-за великого розбавлення викидів у воді.

Рослини із-за своєї обмеженості в пересуванні також є хорошими об'єктами для спостереження за впливом, який надає на них забруднення навколишнього середовища. Опубліковані дані про вплив розливів нафти містять факти загибелі дерев, морської трави, більшості водоростей, сильного тривалого руйнування від солі живності боліт і прісноводих; збільшення або зменшення біомаси і активності до фотосинтезу колоній фітопланктону; зміна мікробіології колоній і збільшення числа мікробів. Вплив розливів нафти на основні місцеві види рослин може продовжуватися від декількох тижнів до 5 років залежно від типу нафти; обставин розливу і видів, які постраждали. Робота по механічному очищенню забруднених місць може збільшити відновний період на 25 %-50 %. Для повного відновлення лісу потрібно 10-15 років. Рослини в товщі води великого об'єму повертаються до первинного (до розливу нафти) стану швидше, ніж це відбувається з рослинами в менших водоймищах.

1.3.3 Вплив нафтопродуктів на здоров'я людини

Токсичність нафтопродуктів і газів, що виділяються з них, визначається, головним чином, поєднанням вуглеводнів, що входять в їх склад (ароматичні вуглеводні, феноли і т. д.). Важкі бензини є токсичнішими в порівнянні з легкими, а токсичність суміші вуглеводнів вища за токсичність її окремих компонентів. Значно зростає токсичність нафтопродуктів при переробці сірчистих нафт. Найбільш шкідливою для організму людини є комбінація вуглеводню і сірководню. В цьому випадку токсичність виявляється швидше, ніж при ізольованій їх дії.

Всі вуглеводні впливають на серцево-судинну систему і на показники крові (зниження вмісту гемоглобіну і еритроцитів), також можливо ураження

печінки, порушення діяльності ендокринних залоз. Особливості дії пари нафти і її продуктів пов'язані з її складом. Нафта, бідна ароматичними вуглеводнями, по своїй дії наближається до бензинових фракцій. Велику дію надає рідка нафта на шкіру, викликаючи дерматити і екзему.

При попаданні пари автомобільного бензину через дихальні шляхи або в результаті всмоктування в кров з шлунково-кишкового тракту, відбувається часткове розчинення жирів і ліпідів організму. Бензин не тільки вражає центральну нервову систему, але й може викликати гострі і хронічні отруєння, іноді із смертельним результатом. Всі види бензину володіють вираженою дією на серцево-судинну систему. Роздратування рецепторів викликає збудження в корі головного мозку, яке залучає до процесу придушення органи зору і слуху. При гострому отруєнні бензином стан нагадує алкогольне сп'яніння. Воно наступає при концентрації пари бензину в повітрі 0,005-0,01 мг/м^3. При концентрації 0,5 мг/м^3 смерть наступає майже миттєво. В результаті частих повторних отруєнь бензином розвиваються нервові розлади, хоча при багатократних діях невеликих кількостей може виникнути звикання (зниження чутливості).

Загальна дія газу схожа з дією бензину, хоча подразнюючий вплив його парів на слизисті тканини значно сильніше. По токсичних концентраціях пари газу близькі до парів бензину, але вони впливають і на шкіру подібно до мазуту, мастилам, викликаючи дерматити і екзему.

Граничні вуглеводні хімічно найбільш інертні, але все таки є токсикантами. Із збільшенням числа атомів вуглецю сила наркотичної дії їх росте, зате власна дія ослабляється нікчемною розчинністю у воді і крові. Характерна нестійкість реакцій центральної нервової системи, що виникає під впливом пари вуглеводнів. Це виявляється не тільки при високих, але і при низьких (пирогових) концентраціях.

Органічні меркаптани R_SH – високотоксичні з'єднання. Вони утворюються при термічній дії на сірку, що міститься в нафті. Меркаптани виявляються в повітрі нафтогазопромислових і переробляючих заводів в менших концентраціях, ніж сірководень. Меркаптани володіють яскраво вираженим специфічним запахом, дякуючи чому вони можуть бути виявлені в повітрі навіть при концентрації $2\cdot10^{-9}$ мг/м^3, тому їх використовують для одорування природного газу.

1.4 Аналіз нормативно-правової бази та нормування забруднення нафтопродуктами

Однією з важливих частин природоохоронного законодавства являється система екологічних стандартів. Під стандартизацією розуміють встановлення єдиної і обов'язкової для всіх об'єктів даного рівня системи норм і вимог. Стандарти можуть бути державними, галузевими і заводськими. Важливішими екологічними стандартами є нормативи якості навколишнього середовища.

Для визначення стану навколишнього середовища і впливу того або іншого забруднювача на живі організми і здоров'я людини визначена система соціоекологічних нормативів: гранично допустимі концентрації забруднюючих речовин (ГДК), гранично допустимі викиди (ГДВ) в атмосферу, граничнодопустимий скид (ГДС) шкідливих речовин у водойми; гранично допустиме екологічне навантаження (ГДЕН) на природні об'єкти та інші.

Гранично допустима концентрація (ГДК) – це максимальна концентрація речовини в навколишньому середовищі, при якій не спостерігається прямого або опосередкованого шкідливого впливу цієї речовини на організм людини. ГДК підрозділяють на максимально разові та середньодобові.

Максимально разові ГДК – (ГДК м.р.) застосовують для працюючих у забруднених приміщеннях, а середньодобові ГДК – (ГДК с.д.) для зон житлової забудови. Ця різниця пов'язана з тим, що на підприємствах до роботи допускають здорових людей, які пройшли медичний огляд та більш стійких до дії на організм шкідливих речовин. Таким чином, ГДК м.р. більші, ніж ГДК с.д.

Гранично допустимі викиди (ГДВ) – це кількість шкідливих речовин , яка не повинна перевищуватися під час викиду в повітря за одиницю часу, щоб концентрація забруднювачів повітря на межі санітарної зони не була вищою від ГДК.

З метою контролю за якістю газодимових викидів підприємств проводиться інвентаризація джерел забруднення атмосфери, а також екологічна паспортизація всіх об'єктів, які забруднюють довкілля. У таблиці 1.2 представлені вміст і характеристика нафти і нафтопродуктів в повітрі робочої зони.

Визначення рівня забруднення ґрунту потрібне для вирішення питання про небезпеку поширення забруднення у суміжні середовища та у напрямі впливу на людину, а також про доцільність проведення спеціальних робіт із санації ґрунту.

Таблиця 1.2 – Вміст нафти і нафтопродуктів в повітрі робочої зони

Найменування речовини, № CAS	ПДК, мг/м^3	Характеристика речовини
Нафта сира [8002-05-9]	10	а, "+", 3 клас
Бензин (розчинник, паливний)	100	п, 4 клас
Гас (у перерахунку на С) [8008-20-6]	300	п, 4 клас
Уайт-спірит (у перерахунку на С) [8052-41-3]	300	п, 4 клас
Нефрас (в перерахунку на С) [С150 / 200]	100	п, 4 клас
Масла мінеральні нафтові [8042-47-5]	5	а, "+", 3 клас

Примітка: ГДК ─ гранично допустима концентрація в повітрі робочої зони (за ГН 2.2.5.686-98); п ─ пари; а ─ аерозоль; клас ─ клас небезпеки речовини згідно ГОСТ 12.1.007-76; "+" ─ Потрібен спеціальний захист шкіри та очей.

Небезпечним вважається рівень забруднення ґрунту, який перевищує межу потенціалу самоочищення. Інакше кажучи, ґрунти вважаються забрудненими, коли концентрація нафтопродуктів у них досягає такого значення, за якого починаються негативні екологічні зміни в навколишньому середовищі: порушується екологічна рівновага в ґрунтовій екосистемі, гине ґрунтова біота, падає продуктивність або настає загибель рослин, відбувається зміна морфології, водно-фізичних властивостей ґрунтів, знижується їх родючість, створюється небезпека забруднення підземних і поверхневих вод у результаті вимивання нафтопродуктів з ґрунту і їх розчинення у воді. Тому першочерговим завданням під час виконання аналізу рівня забрудненості ґрунтів є визначення допустимих або безпечних норм умісту цього типу забруднення. Основною проблемою є власне те, що таких загальноприйнятних нормативів немає.

У Європі прийнято вважати верхнім безпечним рівнем вмісту нафтопродуктів в ґрунті 1–3 г/кг, початком серйозної екологічної шкоди − 20 г/кг і вище. У країнах ближнього зарубіжжя граничнодопустимі концентрації (ГДК) нафтопродуктів у ґрунті не розроблені, за винятком Татарстану (Росія). Для Татарстану ГДК нафтопродуктів у ґрунті становить 1,5 г/кг, що відповідає транслокаційному (фітоакумуляційному) показнику шкідливості. Використовують також міграційний водний показник шкідливості (13,1 г/кг), міграційний повітряний (більше 5 г/кг) і загально-санітарний (більше 5 г/кг).

В Україні ГДК нафти і продуктів її переробки в ґрунті не визначена, є лише посилання на орієнтовно допустиму концентрацію (ОДК) 0,2 г/кг у "Ме-

тодиці визначення збитку, обумовленого забрудненням і засміченням земельних ресурсів у результаті порушення природоохоронного законодавства".

У РД 41-5804046-200-91 "Охорона навколишнього середовища при будівництві розвідувальних і експлуатаційних свердловин на нафту і газ" визначена ОДК для ґрунту – 4 г/кг, який широко використовується для аналізу забрудненості ґрунтів нафтопродуктами. Цей показник дещо завищений, й орієнтування на нього не може гарантувати отримання об’єктивних оцінок, особливо зважаючи на те, що кларк вмісту нафтових вуглеводнів у ґрунті в європейських країнах коливається у межах 0,01–0,5 г/кг, а у великих містах України досить звичні показники 1–3 г/кг. На територіях, прилеглих до підприємств переробки, видобування та зберігання нафтопродуктів, фон досягає 6 г/кг.

Ураховуючи фізико-географічні умови України (клімат, типи і склад ґрунту, рослинність та ін.), а також характер землекористування, які впливають на процеси самоочищення у разі забруднення нафтопродуктами, В. І. Соловйов [28] пропонує прийняти такі ступені градації забруднення ґрунтів нафтою і нафтопродуктами (з урахуванням кларку):

– незабруднені – до 1,5 г/кг;
– слабозабруднені – від 1,5 до 5,0 г/кг;
– середньозабруднені – від 5,0 до 13,0 г/кг;
– сильнозабруднені – від 13,0 до 25,0 г/кг;
– дуже сильно забруднені – більше 25,0 г/кг.

Результати відповідного дослідження свідчать, що слабке забруднення може бути ліквідоване у процесі самоочищення ґрунту протягом наступних 2–3 років, середнє – протягом 4–5 років. Початком серйозного екологічного ушкодження є забруднення ґрунту нафтою в концентраціях, що перевищують 13 г/кг, оскільки за цих умов починається міграція нафтопродуктів у підземні води, істотно порушується екологічна рівновага у ґрунтовому біоценозі.

Список використаної літератури до розділу

1. Бордовский М. В. Геология и геохимия нефти и газа: учебное пособие / М. В. Бордовский, А. А. Бакиров, В. И. Ермолкин. – М.: Недра, 1993, – 288 с.

2. Превращение нефти в природе / П. Ф. Андреев [и др.]; ред. А. Ф. Добрянская. – Л.: Гостоптехиздат, 1958. – 416 с.

3. Бенашвили Е. М. Разделение углеводородных и гетероатомных соединений нефти / Бенашвили Е. М. – Тбилиси: Мецниереба, 1987. – 152 с.

4. Добрянский А. Ф. Химия нефти / А. Ф. Добрянский. – Д.: Гостоптехиздат, 1961. – 224 с.

5. Стокер Х. С. Загрязнение органическими веществами (нефть, пестициды и ПАВ) / Х. С. Стокер, С. Л. Сигер // Химия окружающей среды: Пер. с англ. / Под ред. А.П. Цыганкова. – М.: Химия, 1982. – 672 с.

6. Брикс А. Л. Прогноз розповсюдження забруднення підземних вод нафтопродуктами в долині Нижнього Дніпра (район м. Херсон). / А. Л. Брикс, О. М. Шпак // Вісник УБЕНТЗ. Матеріали міжн. наук.-техн. наради "Екологія в нафтогазовій промисловості", Київ. – 1998. – С. 15-16.

7. Борисова Е. Изучение влияния нефтяных пленок на испарение с водной поверхности с помощью эвапориметра / Е. Борисова, Л. Куракова // Проблемы фонового мониторинга состояния природной среды: Сб. науч. тр. – 1990. – Вып. 8. – С. 136-144.

8. Бреховских В. Ф. Особенности процесса испарения с водной поверхности в присутствии тонких пленок нефти/ В. Ф. Бреховских, С. С. Мазавина, И. А. Немировская // Водные ресурсы. – 1988. – № 1. – С. 75–82.

9. Афанасьева Ю. А. Изучение механизма деградации нефтепродуктов в морской воде с применением ИК-спектроскопии / Ю. А. Афанасьева, А. И. Рябинин, В. Т. Панюшкин и др. // Гидрохимические материалы. – 1978. – Т. 74. – С 92–98.

10. Ахметов А. Ш. Математическое моделирование эволюции нефтяных частиц в море / А. Ш. Ахметов, В. И. Беляев, О. Г. Миронов // Водные ресурсы. – 1977. – №4. – С. 103-112.

11. Афанасьева Н. А. Формы нахождения нефтяных углеводородов на границе раздела различных сред и влияние их на распределение взвешенных веществ / Н. А. Афанасьева, И. А. Писарева, Т. А. Ивановаи др. // Труды ГОИН. – 1990. – Вып. 182. – С. 33–48.

12. International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, 1973, as modified by the Protocol of 1978 relating thereto (MARPOL 73/78).

13. Офіціальний сайт міністерства екології http://www.menr.gov.ua.

14. Умови забруднення підземних вод нафтопродуктами в зоні водозаборів (на прикладі Херсонського вузла водозаборів). Автореф. дис... канд. геол. наук: 04.00.06 / О.М. Шпак; НАН України. Ін-т геол. наук. – К., 2005. – 24 с.

15. Губин В. Н. Экология геологической среды: Учеб. пособие / В. Н. Губин, А. А. Ковалев, С. А. Сладкопевцев, М. Г. Ясовеев. – Мн.: БГУ, 2002. –120 с.

16. Кавнев Г. М. Охранана воздушного бассейна на предприятиях нефтепереработки и нефтехимии в связи с переходом на новые экономические методы управления / Г. М. Кавнев, Н. С. Моряков, В. К. Загвоздкин, В. А. Ходякова. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1989. (Тем. обзор).

17. Резервуары для хранения нефтей и нефтепродукгов: Курс лекций / Ю. Д. Земенков, Н. А. Малюнин, Л. М. Маркова и др. – Тюмень: ТюмГНГУ. 1998.

18. Транспорт и хранение нефтепродуктов // Научно-технический информациионный сборник. – М.: 1997. – № 1.

19. Блинев И. Г., Герасимов В. В., Коршак А. А., Новоселов В. Ф., Седелев Ю.А. Перспективные методы сокращения потерь нефтепродуктов от испарения в резервуарах. – М: ЦНИИТЭнефтехим, 1990 (Тем. обзор)

20. Каплин В. Т. Загрязнение и самоочищение водоемов / В. Т. Каплин, Н. Г. Фесенко // Гидрохимические материалы. – 1967. – Т. 45. – С. 189–206.

21. Чекрыжов В. Экспериментальное исследование механизмов воздействия пленок нефти на газообмен между морем и атмосферой / В. Чекрыжов // Проблемы фонового мониторинга состояния природной среды: Сб. н. тр. – 1990. – Т. 8. – С. 127–135.

22. Гапочка Л. Д. Совместное действие нефти, нефтепродуктов и дисперсантов на сине-зеленые водоросли / Л. Д. Гапочка, А. И. Бродский, М. Е. Кравченко, В. Д. Федоров // Гидробиологический журнал. – 1980. – Т. 16, № 2. – С. 105–110

23. Кузнецова И. А. Оценка влияния нефтепродуктов на выживаемость личинок ручейника в эксперименте / И. А. Кузнецова, Л. В. Черная, Н. В.Синева // Успехи современного естествознания. – 2012. – №12. – С. 97-98

24. Грушко Я. М. Токсические вещества в сточных водах нефтехимических предприятий и их влияние на гидробионтов (Обзор) / Я. М. Грушко, О. М. Кожова, Л. М. Мамонтова // Гидробиологический журнал. – 1978. – Т. 14, № 2. – С. 55–59.

25. Манихин В. И. Математическое моделирование миграции химических веществ в системе вода – донные отложения / В. И. Манихин, В. В. Трофимов // Геохимия природных вод: Труды Второго междунар. сим-ма. – Л.: Гидрометеоиздат, 1985. – С. 253–261

26. Разработка комплекса мер по охране и реабилитации р. Чусовой: Отчет о НИР. – Екатеринбург, 2002. – 149 с. – № ГР 02.20.03 02419.

27. Давыдова С. Л. Экотоксикология нефти и здоровье человека Материалы Всероссийской научной конференции «Влияние загрязнения окружающей среды на здоровье человека» / Под ред. Гичева Ю.П. – Новосибирск, 2002.

28. Соловьев В. И. Биоремедиация как основа восстановления нефтезагрязненных почв / В. И. Соловьев, Г. А. Кожанова // Мир экологии. – 2004. – №2. – С. 21–25.

РОЗДІЛ 2. ДЖЕРЕЛА ЗАБРУДНЕННЯ НАФТОПРОДУКТАМИ

2.1. Аналіз технологічного циклу нафтопродуктів

Нафтова галузь, відіграючи важливу роль у світовій економіці, є одним з найбільш інтенсивних джерел забруднення навколишнього середовища. Нафтове забруднення охоплює великі простори, так як видобуток, транспортування, зберігання та збут нафти і нафтопродуктів значно впливають на стан навколишнього середовища, приводячи до глибокої зміни всіх її компонентів [1, 2].

У регіонах, де нафтова промисловість представлена комплексом підприємств від розвідки і видобутку до використання продуктів нафтопереробки і нафтохімії, можна оцінити екологічні наслідки кожного з технологічних етапів життєвого циклу нафти. Так, наприклад, загальні втрати нафти в навколишнє середовище досягають 2-3% від усього обсягу її видобутку при цьому близько 0,23% річного видобутку потрапляє в основний об'єкт нафтового забруднення – Світовий океан [3].

За даними американських вчених загальна маса нафтопродуктів, які щорічно потрапляють у моря та океани, оцінюється в 6,1 млн. т, із них 2,1 млн. т становлять утрати від транспортування нафти, 1,9 млн. т виносяться ріками, решта надходить із міськими і промисловими відходами прибережних районів та із природних джерел [4].

Кожен з етапів технологічного циклу нафти – розвідка, буріння, видобуток, переробка, транспорт – характеризується індивідуальними особливостями і різною інтенсивністю впливу на довкілля.

На рис. 2.1 представлені джерела забруднення навколишнього середовища на всіх етапах технологічного циклу нафти і нафтопродуктів.



Рис. 2.1. Джерела забруднення довкілля нафтопродуктами

2.2 Забруднення довкілля при видобуванні нафти

Небезпечний вплив на довкілля виявляється на всіх стадіях освоєння нафтових родовищ: буріння свердловин, налагодження та експлуатація родовищ, ліквідація свердловин і обладнання по закінченні експлуатації родовищ. На всіх цих стадіях відбувається вплив на надра, ґрунтово-рослинний покрив, атмосферне повітря, поверхневі та підземні води. У багатьох випадках виникає зміна ландшафтів і екосистем, спостерігається негативна дія на тварин та, нарешті, на здоров'я людини. Характер та інтенсивність впливу нафтової галузі на всі компоненти довкілля залежать від багатьох факторів і визначаються кількістю та токсичністю забруднюючих речовин, які надходять у природне середовище [5].

Нафта залягає в надрах Землі на великих глибинах; для її видобування доводиться бурити свердловини. Глибина сучасних свердловин досягає 6000 м. Сучасна техніка дозволяє бурити не тільки вертикальні і прямі свердловини, а й похідні і навіть криві. Це дає можливість видобувати нафту, розміщену під важливими будовами, а також під морським дном з берега.

Під час спорудження свердловин потенційними забруднювальними речовинами є: промивні рідини та тампонажні розчини; бурові стічні води і буровий шлам; пластові флюїди; продукти згоряння палива в двигунах внутрішнього

згоряння та котельнях; паливно-мастильні матеріали та інші відходи спорудження свердловин [6].

Основні забруднюючі компоненти відходів буріння – нафта та нафтопродукти, забруднення якими може викликати серйозні наслідки. Встановлено, що нафта, яка потрапила в ґрунт, опускається вертикально під впливом сили тяжіння і одночасно розповсюджується вшир, проникаючи в пори між частинками ґрунту. Забруднення нафтою призводить до значних змін фізико-хімічних властивостей ґрунтів. Зокрема, внаслідок руйнування структур ґрунту і диспергування його частинок знижується водопроникність. У забруднених ґрунтах різко порушується рівновага між вуглецем та азотом через надходження вуглецю нафти, що погіршує азотний режим і порушує кореневе живлення рослин. Навіть відносно слабке забруднення ґрунту нафтою призводить до зниження кількості мікроорганізмів і утворення вуглекислого газу. Можливий канцерогенний ефект від нафтового забруднення, який має місце навіть при мінімальних концентраціях активних речовин.

Крім нафти, помітну частку в складі відходів буріння займають розчинні солі, в тому числі токсичні, котрі містять іони хлору, натрію, гідрокарбонат-іони, які до того ж мають високу міграційну здатність. Експертні оцінки НДІ технології буріння Держкомгеології України показують, що у відходах буріння є 10 % нафти та нафтопродуктів, до 60 г/л забруднюючої органіки, значна кількість розчинних солей, показник рН відходів знаходиться в межах 6,0-10,0.

Рівень забруднення в кожному конкретному випадку різний і визначається в першу чергу технологією та геолого-технічними умовами буріння. Виявлено, що на 1 м буріння припадає 1 –2 $м^3$ відходів.

При буравленні свердловин відбувається техногенний вплив на блоки геологічного середовища у різних масштабах. У процесі пошуку родовищ зміни складу, властивостей, стану порід, підземних вод і інших компонентів геологічного середовища відзначаються в невеличких обсягах породних масивів. Їх оцінюють як явища, що заважають проводити технологічний цикл. Поки свердловина не досягає промислових горизонтів, ці зміни локалізовані у верхній зоні осадового чохла і не впливають на гідродинамічні умови покладів нафти і газу. Коли свердловина проникає в продуктивні горизонти і покрівлю, можуть спостерігатися такі явища, як фонтанування, викиди, потоки нафти, газу, води в лежачі вище проникні шари і вплив на денну поверхню. У залежності від шарових тисків і початих мір ці явища можуть досягати величезних розмірів. У ре-

зультаті знижується шаровий тиск, скорочуються запаси, тобто порушуються гідродинамічні умови покладу.

Одним із перших процесів, що виникають при буравленні шпар, є перетік підземних вод з одних горизонтів в інші. Причинами його є: відсутність яких-небудь ізоляційних мостів між різноманітними водоносними горизонтами або їхнє неправильне положення; порушення герметичності мостів, а також затрубних кілець, обсадних колон; аварійні ситуації. Перетікання високомінералізованих підземних вод може відбуватися по стовбурах свердловин довгі роки після їхньої консервації, викликаючи поступове забруднення прісних підземних вод. Рівчаки сприяють розвитку техногенного карсту, особливо в солях і соленосних відкладеннях.

Вилив і фонтанування свердловинних вод викликає забруднення ґрунтів, порід і ґрунтових вод. Якщо врахувати, що на стадії пошуків і розвідки на кожній площі буриться декілька свердловин, споруджуються комори для скидання технічної води, дегазації бурових розчинів і ін., то цілком очевидно забруднення зони аерації і підземної гідросфери за рахунок проникнення на глибину різноманітних розсолів, нафтопродуктів, нафти й ін.

Забруднення геосистем буровими розчинами відзначається протягом усього періоду буравлення, і воно достатньо істотно, оскільки розчини містять у великих кількостях різноманітні хімічні речовини. Можна виділити дев′ять основних видів забруднень техногенного впливу: механічне; динамічне; статичне; інфільтраційне; гідродинамічне; теплове; неорганічне хімічне; органічне хімічне; радіохімічне.

Перераховані впливи сприймаються різноманітними компонентами природного середовища, серед яких породи, міжпластові води, ґрунтові води, ґрунти, поверхневі води і ландшафти при буравленні шпар у найбільшій мірі схильні техногенному впливу. Саме їхня зміна призводить до помітного екологічного й економічного збитку.

Буріння свердловини містить у собі ряд технологічних етапів, серед яких: будівництво й експлуатація бурової, власне буравлення свердловин, визначення їхньої герметичності, скресання шару, очищення стовбурів свердловини, їхнє випробування, інтенсифікація притоку флюїдів, досвідна експлуатація, консервація або ліквідація свердловин.

Для однієї бурової технічні норми відводу земельної ділянки складають 0,016-0,035 км^2 (без під'їзних шляхів). У межах даній площі здійснюється механічний вплив, що виражається в порушенні ґрунтового прошарку, рослинності, у створенні ставків-відстійників, обвалуванні ділянки і т.п. Динамічний вплив пов′язаний із роботою різноманітних двигунів; інфільтраційний обумовлено головним чином створенням ставків-відстійників і збереженням у них бурових розчинів, промислових стоків, нафти та ін. У свою чергу, ці чинники викликають тепловий вплив і забруднення компонентів природного середовища.

Самий процес буравлення впливає тільки на породи і міжпластові води. Насамперед здійснюється механічний вплив, унаслідок якого в товщі порід утвориться вільний простір і виникає статичний вплив, що виявляється в розущільненні порід. При цьому спостерігається тепловий ефект, тобто буравленя свердловин порушує термічний режим. Робота різноманітних механізмів робить динамічний вплив. При використанні промивальних рідин частина їх проникає в товщу порід, забруднюючи породи і підземні води. У залежності від вмісту в бурових розчинах різноманітних речовин характер забруднення може бути органічним і неорганічним.

З метою визначення герметичності шпар у них під тиском закачуються радіоактивні ізотопи. У випадку відсутності герметичності ці ізотопи проникають у затрубний простір, у товщу порід і підземні води, викликаючи їхнє радіохімічне забруднення.

Етап відкриття пласту можна поділити на три частини. Перед перфорацією для точнішого визначення місця розташування об′єкту використовують метод радіоактивного репера, коли кулею вистрілюють у товщі порід. При цьому здійснюється динамічний та радіохімічний впливи. Перфорація проводиться різноманітними засобами, які реалізують динамічний або гідродинамічний вплив. Після перфорації виконується закачка в породи різноманітних пін – хімічний вплив.

Оскільки при буравленні й інших процесах у свердловинах присутні різноманітні стороні рідини, необхідне очищення їхніх стовбурів, що здійснюють шляхом фонтанування нафти і газу. У результаті цього забруднюється поверхня ділянки бурової. У залежності від складу рідин, що фонтанують, може відбуватися як неорганічне, так і органічне забруднення.

При випробуванні свердловин створюються великі депресії в шарах. У залежності від застосовуваного методу можуть виникати динамічні або гідродинамічні впливи на породи і підземні води. Для інтенсифікації притоку флюїдів у свердловини використовують різноманітні методи, застосування яких обумовлює відповідні впливи. Проте в будь-якому випадку вони спрямовані на те, щоб збільшити фільтраційно-ємкісну здатність порід, тобто викликати їхнє розущільнення. Підсумковий вплив має статичний характер.

При дослідній експлуатації відзначається деяке зниження шарових тисків, а отже, на породи виявляється статичний вплив. Відкачка нафти, а також побіжних вод пов′язана з їхнім подальшим збереженням на поверхні. Внаслідок їхньої поступової фільтрації виникає забруднення компонентів природного середовища.

До масштабних забруднень навколишнього середовища призводять аварії при видобуванні нафти. Однією з таких аварій, є вибух що стався 20 квітня 2010 року на нафтовій платформі Deepwater Horizonна родовищі Макондо в Мексиканській затоці. Через пошкодження труб свердловини на глибині 1500 метрів в Мексиканську затоку за 152 дні вилилося близько 5 мільйонів барелів нафти, нафтова пляма досягла площі 75 тисяч квадратних кілометрів. В результаті розливу нафти було забруднено 1770 кілометрів узбережжя, була введена заборона на рибну ловлю, для промислу були закриті більше третини всієї акваторії Мексиканської затоки

Але це не єдиний випадок в історії нафтовидобувної галузі. У 1991 р під час першої іракської війни іракці спустили в Перську затоку близько півтора мільйонів тонн нафти, а після аварії на мексиканській платформі Ixtoc I в 1979 р витік досягла майже 450 тис. т.

За останні десятиріччя в Україні було зафіксовано велика кількість аварійних викидів нафти, газу та води при бурінні, більше половини з них відбулося на території Дніпровсько-Донецької нафтогазоносної провінції [7].

2.3 Забруднення довкілля при переробці нафтопродуктів

Переробку сирої нафти роблять для одержання наступних первинних продуктів: гасу, бензину, мазуту, солярового і мастильних масел, вазеліну, парафіну, нафтового бітуму, гудрону, коксу. Шляхом переробки первинних про-

дуктів одержують вторинні нафтопродукти: крекінг-бензин, ефір, бензол, толуол та ін. (усього більше 250 видів).

Сиру нафту переробляють у такий спосіб. Спочатку її обезводжують, обезсолюють і очищують від піску шляхом тривалого відстоювання в підігрітому стані. Воду відокремлюють термохімічним або електричним способом. При термохімічному способі в нагріту до 50-70ºС нафтову емульсію водять деемульгатори. При електричному способі впливають на емульсію електричним полем високої напруги.

Очищення нафти – видалення з нафтопродуктів небажаних компонентів, що негативно впливають на експлуатаційні властивості палив і масел. Хімічне очищення проводиться шляхом дії різних реагентів на компоненти продуктів, що очищаються, що видаляються. Найбільш простим способом є очищення 90-92 % сірчаною кислотою і олеумом, вживана для видалення неграничних і ароматичних вуглеводнів. Фізико-хімічне очищення проводиться за допомогою розчинників, що вибірково видаляють небажані компоненти з продукту, що очищається. Неполярні розчинники (пропан і бутан) використовуються для видалення із залишків переробки нафти (гудронів), ароматичних вуглеводнів (процес деасфальтації). Полярні розчинники (фенол і ін.) застосовуються для видалення поліциклічних ароматичних вуглеців з короткими бічними ланцюгами, сірчистих і азотистих з'єднань з масляних дистилятів. При адсорбційному очищенні з нафтопродуктів віддаляються неграничні вуглеводні, смоли, кислоти і ін. Адсорбційне очищення здійснюють при контакті нагрітого повітря з адсорбентами або фільтрацією продукту через зерна адсорбенту. Каталітичне очищення – гідрогенізація в м'яких умовах, вживана для видалення сірчистих і азотистих з'єднань [8].

Наступний етап переробки нафти – перегонка. Вона може бути одноступінчатою або двохступінчатою. У першому випадку в результаті перегонки при атмосферному тиску одержують бензин, гас, дизельне паливо (світлі нафтопродукти) і залишок (мазут); у другому – мазут, отриманий у результаті первинної перегонки, знову переганяють, одержуючи мастила й залишок – гудрон. Цей другий етап перегонки називається вакуумною узгонкою мазуту, тому що процес здійснюється у вакуумі.

Процес згону мазуту на мастила і гудрон у принципі подібний з описаним процесом прямої перегонки нафти, але здійснюється у вакуумі.

Для одержання високоякісного бензину застосовують термічний спосіб – крекінг – процес, при якому гас і інші світлі нафтопродукти при нагріванні до 470-520ºС розганяються на крекінг-бензин, гази і залишок.

Іншим способом переробки світлих нафтопродуктів є піроліз, здійснюваний при температурах 680-750ºС. при піролізі з гасу і дизельного палива одержують бензол, толуол і інші ароматні вуглеводні.

Для глибокого розкладання нафтових залишків (мазуту, гудрону й ін.) і одержання коксу, газу і рідких нафтових продуктів, а також для збільшення виробітку корисних речовин шляхом переробки нафтових залишків здійснюють деструктивну гідрогенізацію, при якій із важких нафтових залишків одержують бензин.

Переробка нафти на будь-якому нафтопереробному заводі пов'язана з споживанням цілого ряду побічних речовин та реагентів для технологічних функцій. До них відносяться [9]:

– вода для різних виробничих і побутових цілей;

– водяний пар як технологічний компонент і як теплоносій;

– деемульгатори для зневоднення нафти;

– амміак для нейтралізації сірководню в потоках парів бензину і запобігання корозії труб;

– луги і сірчана кислота для очистки світлих дистилятів.

Всі ці речовини теж можуть служити джерелами шкідливих відходів виробництва. Однак все ж вуглеводні, важкі метали, меркаптани залишаються головними забруднювачами всіх трьох сфер навколишнього середовища.

Основними відходами процесу переробки нафтопродуктів є стічні води, тверді відходи та газоподібні викиди.

Стічні води. Водопостачання НПЗ складається з декількох різних систем, що відрізняються один від одного своїм призначенням і відповідно якістю вихідної води, а також складом відхідної води та утворюваних нею стоків. Кількість споживаної установками води залежить від конкретної технології переробки нафти або її фракцій, а також від повітряного охолодження (екологічно більш пріоритетним) для конденсації або охолодження потоків.

Водяний пар використовують на установках переробки нафти як гріючий теплоносій, в результаті він перетворюється на конденсат, забруднений нафтопродуктами і іншими речовинами.

В каналізаційну мережу заводу скидаються вода і конденсати тільки з незамкнутих систем водопостачання. Залежно від того, чим вони забруднені на НПЗ, існують дві ізольовані одна від одної системи:

– виробничо-зливова каналізація для відведення та очищення виробничих та зливових вод, забруднених нафтопродуктами;

– збірник для очистки стічних вод, забруднених нафтою, нафтопродуктами, реагентами, солями та іншими органічними і неорганічними речовинами (у вигляді емульсій і розчинів).

В стоках міститься велика кількість неорганічних солей, тому вони (навіть після очисних споруд) не можуть бути повернуті в систему оборотного водопостачання НПЗ.

Вуглеводневі гази. При первинній перегонці нафти зазвичай отримують не більше 1,5% вуглеводневого газу низького тиску, який використовують як пічного палива. В атмосферу цей газ може потрапляти двома шляхами: через нещільності апаратів та арматури і через запобіжні клапани ректифікаційних колон і сепараторів. Кількість витоків газу невелика, а викиди через запобіжні клапани хоча і значні (за кількістю), відбуваються тільки при неприпустимому підвищенні тиску в апаратах.

Значна кількість легких вуглеводнів потрапляє в атмосферу з резервуарів для нафти і готових легких нафтопродуктів в основному за рахунок випаровування від нагріву резервуара сонячними променями, тому їх кількість змінюється протягом року. Крім того, вуглеводні губляться при заповненні та спорожненні резервуарів.

Димові гази – це найбільш великотоннажний обсяг, що забруднює атмосферу продуктами горіння палива в печах. У складі димових газів крім азоту, діоксиду вуглецю, невеликої кількості надлишкового кисню (1,2%) містяться шкідливі оксиди M_xO_y, SO_2 і SO_3, CO і CO_2 (сумарно 10%), а також продукти неповного згоряння палива. На 1 т нафти, що переробляється з печей викидається близько 500-600 м^3 димового газу.

Підприємства нафтопереробки і нафтохімії відносяться до категорії найбільш небезпечних виробничих об'єктів. Аварії на таких підприємствах здатні завдати шкоди не тільки нафтової компанії, але і перетворити регіон в зону екологічного лиха.

Найбільші техногенні аварії та катастрофи [10], пов'язані з вибухами і пожежами в результаті утворення пожежо- і вибухонебезпечних хмар газопа-

роповітряних сумішей відбулися в США, Європі та Росії, забрали десятки і сотні людських життів, завдали значної і шкоди навколишньому середовищу.

2.4 Забруднення довкілля при транспортуванні нафтопродуктів

Від місця видобутку і виробництва нафта і нафтопродукти транспортуються магістральними трубопроводами, або по морю в спеціальних танкерах. Трубопроводів для транспортування нафти вже прокладено - 400 тис. км. По морях і океанах в даний час ходить 6000 танкерів, що перевозять 3 млрд. т нафти. Близько 57% танкерів експлуатується 15 років. Це значить, що вони вже підлягають ремонту і списанню. Звідси велика аварійність на морському транспорті, коли не тільки гинуть люди, на дно йдуть величезні матеріальні цінності, але й відбувається забруднення поверхні Світового океану [11].

За останні 9 років зазнали аварію 1766 суден, з них 168 танкерів [11]. Наприклад, 11 листопада 2007 року шторм в Керченській протоці став причиною безпрецедентної надзвичайної події в Азовському і Чорному морях – за один день затонули чотири судна, ще шість сіли на мілину, отримали пошкодження два танкери. З танкера «Волгонафта-139» в море вилилося більше 2 тисяч тонн мазуту, на затонулих суховантажах знаходилося близько 7 тисяч тонн сірки. Роспироднагляд оцінив екологічний збиток, заподіяний в результаті аварії кількох суден в Керченській протоці, в 6,5 мільярда рублів. Збиток тільки від загибелі птиці і риби в Керченській протоці оцінювався приблизно в 4 мільярди рублів [12].

Аварія танкера відбувається не тільки через вплив природних факторів, що неминуче і створює якийсь постійний «аварійний фон», але і з суб'єктивних причин. По-перше, океанські і морські дороги перенасичені транспортними засобами, ефективно управляти цими вантажопотоками людині стає вже не під силу. По-друге, умови жорстокої конкуренції за фрахт і відповідно гонитва за дешевизною експлуатації суден диктують зменшення чисельності екіпажів за рахунок автоматизації судів. По-третє, з тих же причин спрощується технологія будівництва суден, що для нафтоналивних кораблів вкрай небезпечно. За спрощеною технологією будуються все більш і більш вантажопідйомні, довжиною більше 300 м танкери, здатні за один рейс перевозити 100 тис. т. нафти і більше. І позбавлені подвійних бортів та інших зміцнюючих конструкцій вони без баласту і вантажу часто просто не витримують тиску води і тріскаються біля причалів або ламаються при штормі. Так сталося, наприклад, з 326-метровим

танкером «Енеджі Консентрейшен» в 1980 р.: через величезну тріщину в борту в море витекло більше 10 т нафти. За розрахунками голови комісії з розслідування обставин нафтового забруднення на Алясці Г. Паркера, приблизно на кожні 11 600 рейсів, тобто кожні 13 років, відбуватиметься одна катастрофа з надходженням в море великих кількостей нафти.

З безлічі причин емісії нафти в навколишнє середовище розливи при нештатних ситуаціях на трубопровідному транспорті заслуговують особливої уваги, тому що за обсягом розливу і нанесеному природі збитку, вже іноді перевищують наслідки аварій з танкерами, теж відбуваються з гнітючою закономірністю. Їх причиною є як обов'язковий для будь-якої складної системи "аварійний фон", так і порушення технології та контролю за якістю в процесі виливки труб і будівництва трубопроводів. Найбільш вразлива частина трубопроводів – переходи через ріки, канали, озера і водосховища, де найчастіше відбуваються втрати нафти і нафтопродуктів в обсягах, що сягають 1000 т. Слід зазначити, що високу аварійність при транспортуванні нафти і нафтопродуктів обумовлює значний амортизаційний знос устаткування. Так, 48% магістральних трубопроводів експлуатуються 20 і більше років, і лише 7% мають термін служби менш 10 років [13].

В останні роки до цих аварій додалися ушкодження продуктопроводів терористами, як, наприклад, в Кувейті під час американо-іракської війни, на Північному Кавказі, у Вірменії, Грузії тощо. Д. Почастішали їх пошкодження зловмисниками з метою розкрадання бензину чи нафти, після чого виливаються тонни палива, знищуючи навколо все живе на сотні метрів і кілометрів.

Існують специфічні аспекти негативного впливу трубопровідного транспорту на довкілля – перш за все, значна смуга землі, по якій проходить траса, відчужується на користь цього виду транспорту. При будівництві паралельно трасі трубопроводу ще й лінії електромережі смуга відчуження значно розширюється. Найбільш небезпечне будівництво трубопроводів у північних районах. Ці трубопроводи мають великі довжини, і в умовах вічної мерзлоти не можуть бути надійно покладені в траншеї, як у середніх широтах. Проблема полягає також і в тому, що транспортовані по трубопроводах нафта та газ несуть тепло, яке викликає танення ґрунту біля трубопроводу. Втративши опору, трубопровід просідає і руйнується, спричиняючи забруднення нафтою великих площ. У багатьох випадках виникають пожежі нафти чи газу, які супроводжуються відчутними матеріальними збитками та значним забрудненням навколишнього сере-

довища. Вийти з цього становища можливо двома шляхами: або підйомом трубопроводу над землею на стояках, або надійною теплоізоляцією труб [14].

Відносна вага нафто- і нафтопродуктопроводів у вантажообігу всіх видів транспорту в Україні складає 5%. Діючі нафтопроводи: Долина (Івано-Франківська область) – Дрогобич (Львівська область), Прилуки (Чернігівська область) – Кременчук – Херсон, Кременчук – Черкаси, Лисичанськ – Кременчук – Херсон – Снігурівка – Одеса. Через західні області України прокладено транс’європейський нафтопровід «Дружба».

Однак розвитку мережі магістрального трубопровідного транспорту для перекачування нафти і нафтопродуктів недостатньо. На території України залізничним транспортом завозиться близько 20 млн. т нафтопродуктів і більше 30 млн. т сирої нафти поступає по трубопроводах з використанням танкерного флоту.

Прикладом аварії на трубопроводі в України можна привести розрив магістрального нафтопроводу в Закарпатті в січні 1994 р, більше 50 т нафти вилилося в р. Уж. Забруднення води було настільки велике, що нафта збирали навіть в Словаччині.

2.5. Забруднення довкілля при зберіганні нафтопродуктів

Забруднення навколишнього середовища нафтою і нафтопродуктами відбувається в результаті їх втрат при зберіганні в резервуарних парках. У зв'язку з цим важливим завданням під час експлуатації резервуарних парків є збереження якості та кількості продукту, що зберігається.

Вирішення цього завдання вимагає забезпечення максимальної герметизації всіх процесів зливу, наливу та зберігання. Основна частка втрат від випаровування припадає на резервуари.

Усі втрати нафти і нафтопродуктів класифікуються на такі види [15]:

Кількісні втрати відбуваються в результаті витоків, розливів, неповного зливу транспортних ємностей і резервуарів.

Ці втрати стають можливими при негерметичності стінок і днищ резервуарів, несправності запірної арматури, недотриманні технології проведення операцій і несправності контрольно-вимірювального обладнання. До втрат слід віднести і неповний слив нафтопродуктів, особливо в'язких, що походять через конструктивні дефекти транспортних ємностей (недостатній ухил днища ємно-

сті до зливного патрубку), налипання нафтопродуктів і утворення плівки на стінках ємності, для стікання якої необхідно додатковий час.

Якісно-кількісні втрати відбуваються при випаровуванні нафти і нафтопродуктів.

В результаті випаровування з нафти губляться легкі вуглеводні, які є цінною сировиною для нафтопереробної промисловості. Втрати легких фракцій знижують якість нафтопродуктів. Найбільшою мірою це відноситься до бензинів, меншою мірою – до реактивних палив.

Масла, мазути і мастила практично не випаровуються і відповідно з цієї причини не втрачають якості.

Втрати від випаровування відбуваються при витісненні пароповітряної суміші з газового простору резервуарів і транспортних ємностей в атмосферу внаслідок:

– заповнення резервуара нафтопродуктом (так звані втрати від «великих подихів»);

– підвищення тиску в газовому просторі вище тиску спрацьовування дихального клапана в результаті добових температурних коливань газового простору і поверхні нафтопродукту і за рахунок зміни тиску атмосферного повітря («малі дихання»);

– додаткового насичення газового простору парами нафтопродукту після закінчення викачування («зворотний видих»);

– вентиляції газового простору при наявності двох і більше отворів в даху або корпусі резервуара, розташованих на різних рівнях.

Оскільки в процесі випаровування губляться найбільш легкі фракції, то тиск насичених парів нафтопродукту (відповідно і випаровуваність) буде тим менше, чим більше часу займає процес доставки нафтопродукту від його виробника до споживача, тобто чим довший процес зберігання. Тому питомі втрати нафтопродуктів при зберіганні або інших технологічних операціях в досить віддалені моменти часу будуть різні.

Якісні втрати виникають в результаті змішування, забруднення, обводнення, окиснення нафтопродуктів.

Погіршення якості нафтопродукту в результаті змішування відбувається при послідовній перекачуванні по одному трубопроводу різних за властивостями нафтопродуктів, а також при заповненні ємностей, що містять залишки наф-

топродукту іншого сорту. При цьому можливе переведення частини нафтопродукту в більш низький сорт, тобто зменшення його кількості.

Крім того, варто виділити ще дві групи втрат вуглеводневої сировини, що характеризують природний збиток і безповоротні втрати при аваріях.

Під природним збитком розуміються втрати, що є наслідком недосконалості існуючих на даний час засобів і технології прийому, зберігання, відпуску та транспорту продуктів. При цьому допускається лише зменшення кількості при збереженні якості в межах заданих вимог. Природний збиток може бути також обумовлений зміною фізико-хімічних властивостей нафтопродукту або впливом метеорологічних факторів.

Втрати, що викликані порушеннями вимог стандартів, технічних умов, правил технічної експлуатації, зберігання відносять до аварійних чи наднормативних втрат. До аварійних втрат відносять також втрати, викликані природними: стихійними лихами або дією сторонніх сил. Втрати нафтопродуктів з резервуарів класифікуються таким чином (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Джерела втрат нафтопродуктів

Джерела втрат	**Втрати,%**
В резервуарах	64,8
в тому числі:	
від «великих подихів»	54,0
від видування	4,6
від газового сифона	0,9
при зачистці	5,3
в насосних станціях	2,3
з каналізаційними стоками	7,5
В лінійної частини	23,5
в тому числі:	
від витоків	22,3
від аварій	1,2
при наливі залізничних цистерн	1,84

2.6 Забруднення довкілля при використанні нафтопродуктів

Найбільший вплив на забруднення навколишнього середовища нафтопродуктами належить промисловості і транспорту, які використовують похідні нафти в якості пального.

Забруднення навколишнього середовища водним транспортом, крім розглянутих вище забруднень у випадках аварій суден при транспортуванні нафти і нафтопродуктів, відбувається і в умовах звичайної експлуатації. При цьому основними джерелами забруднення є суднові двигуни, і насамперед головна енергетична установка, а також вода, використана для миття вантажних танків, і баластна вода, що зливається за борт із вантажних танків. Енергетичні установки суден забруднюють відпрацьованими газами передусім атмосферу, звідки токсичні речовини частково або майже повністю потрапляють у води морів, річок, океанів.

Забруднення нафтопродуктами, які спричиняє залізничний транспорт, працюючий на тепловій тязі, можна поділити на дві частини: забруднення повітря і забруднення ґрунту.

Рівень забруднення повітря класифікується класом розпаду речовин, які виділяються при роботі двигуна внутрішнього згорання (табл. 2.2) [16].

При розгляді забруднення ґрунту враховується відстань руху залізничного транспорту – на 1 км шляху за рік скидається близько 200 $м^3$ стічних вод, яка містить залишки масел і нафтопродуктів та більш ніж 3,5 тонн сажі.

Таблиця 2.2 – Вміст шкідливих домішок у вихлопних газах дизельних двигунів, $мг/м^3$

Компонент	Режим роботи	
	Неробочий	100% напруга
CO_2	1,2-1,7	2,1-2,2
CO	700-1100	1100-1300
Акролеїн	2,9-24	0,86-31,2
Окис азоту	90-650	87-900
Діоксид сірки	1600-1800	1700-1800
Сажа	0,12-0,18	0,07-0,09
Пари палива	3	25

Найбільший забруднювач повітря продуктами розпаду нафтопродуктів є автомобільний транспорт, працюючий на бензині, газі та дизельному паливі.

При згоранні 1 кг бензину при середніх швидкостях і вантажах виділяється приблизно 300-310 г токсичних компонентів (225 г оксиду вуглецю, 35 г оксидів азоту, 20 г вуглеводнів, 1,5-2,02 г оксиду сірки, 0,8-1 г альдегідів, 1-1,5 г сажі тощо). При згоранні 1 кг дизельного палива виділяється близько 80-100 г токсичних компонентів (20-30 г оксиду вуглецю, 20-40 г вуглеводнів, 10-30 г оксиду сірки, 0,8-1 г альдегідів, 3-5 г сажі тощо).

Обсяги викидів забруднювальних речовин та парникових газів від всіх видів транспорту в Україні за даними 2012 р. показані в табл. 2.3 [17].

Таблиця 2.3 – Обсяги викидів забруднювальних речовин та парникових газів від всіх видів транспорту у 2012 р.

Забруднюючі речовини	Обсяги викидів, т	Збільшення (+), зменшення (–) проти 2011 .т	Обсяги викидів у 2012 р. до 2011, %	Розподіл обсягів викидів у 2012, %
Неметанові леткі органічні сполуки	280634,6	– 4945,8	98,3	11,4
Метан	7981,4	– 19,2	99,8	0,3
Бенз(а)пірен	180,9	6,4	103,7	0,0
Сажа	35875,5	1519,0	104,4	1,4
Азоту оксид [N_2O]	2114,6	– 28,6	98,7	0,1
Аміак	19,9	– 0,7	96,5	0,0
Двоокис сірки	31085,7	809,1	102,7	1,2
Окис вуглецю	1825870,4	– 16222,6	99,1	73,6
Двоокис вуглецю	33822220,3	72874,3	100,2	–

У той час як автомобільний транспорт забруднює повітря в основному вуглеводнями, промислові підприємства викидають в атмосферу органічні сполуки самих різних класів. Особливо широкий асортимент забруднювачів постачають підприємства хімічної та нафтохімічної промисловості, у викидах яких часто присутні компоненти вихідної сировини, проміжні та кінцеві продукти синтезу [18].

Об’єми викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря підприємствами хімічної та нафтохімічної промисловості в Україні у 2012 році сягнули 1411,3 тис. т. [17].

Найбільшу питому вагу в сумарній емісії летючех органічних сполук (ЛОС) промисловими підприємствами мають, мабуть, вуглеводні, які широко використовуються в якості сировини і розчинників.

Значні кількості вуглеводнів потрапляють в міське повітря і з газами, що відходять з теплових електростанцій і ТЕЦ, які працюють як на рідкому, так і на твердому паливі. Гази, що утворюються при спалюванні рідкого палива (нафта, мазут та ін.), містять високотоксичні ароматичні вуглеводні (бензол, толуол, етилбензол, ксилоли та ін.), менш токсичні парафіни нормальної будови C_7-C_{40}, а також токсичні похідні вуглеводнів з атомами сірки , азоту і кисню.

Крім розглянутих, існують неконтрольовані емісії, викликані різними витоками, недоліками технологічних схем і обслуговування обладнання, порушеннями технологічного процесу, аваріями, а також випаром газоподібних і летючих речовин з технологічної системи водопостачання і стічних вод. В результаті з численних джерел в повітря міст і промислових регіонів надходять різні вуглеводні і їх похідні, забруднюючи атмосферу, воду і ґрунт і погрожуючи здоров'ю населення.

Список використаної літератури до розділу

1. Солнцева Н. П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов / Н. П. Солнцева. – М: МГУ, 1998. – 376 с.
2. Абросимов А. А. Экология переработки углеводородных систем: Учебник / А. А. Абросимов. – М.: Химия, 2002. – 608 с.
3. Зверев В. П. Массопотоки нефтепродуктов в природных водах России / В. П. Зверев, О. Ю. Варванина, В. С. Путилина // Геоэкология. – 1996. – № 2. – С. 3-11.
4. Павлюх Л. І. Аналіз ефективності сорбційних методів очищеннянафтовмісних стічних вод / Л. І. Павлюх, О. Л. Матвєєва, О. М. Зубченко // Вісник НАУ. – 2006. – № 4. – С. 169–171.
5. Мазур И. И. Экология строительства объектов нефтяной и газовой промышленности / И. И. Мазур. – М.: Недра, 1991. – 279 с.

6. Франчук Г. М. Урбоекологія і техноекологія: навчально-методичний посібник / Г. М. Франчук, В. М. Ісаєнко, О. І. Запорожець. – К.: НАУ, 2007 – 200 с.

7. Екологічний атлас Харківської області – Харків: МОНОАП Майдан, 2001. – 80 с.

8. Баженов В. А. Інженерна екологія: Підручник з теорії і практики сталого розвитку / В. А. Баженов, В. М. Ісаєнко, Ю. М. Саталкін та ін. – К.: Книжне видавництво НАУ, 2006. – 492 с.

9. Давыдова С. Л. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде: Учеб. Пособие / С. Л. Давыдова, В.И. Тагасов. – М.: Изд-во РУДН, 2004. – 163 с.

10. Зибаров А. В. Применение пакета GAS DYNAMICS TOOL для численного моделирования нестационарных процессов в многокомпонентной системе газов / А.В. Зибаров, Могильников Н. В. // Сб. Прикладные задачи газодинамики и механики. – Тула, ТулГУ, 1996.

11. Урон природе при добыче, транспортировке нефти и газа [Електронний ресурс]. http://www.godmol.ru/ekologija/170-uron-prirode.html

12. Крупнейшие в мире разливы нефти с судов. Справка [Електронний ресурс]. http://www.vashsad.ua/news/events/show/2490/

13. Рахманкулов Д. Л. Товароведение нефтяных продуктов. Т.1. Общие сведения о нефти и нефтепродуктах / Д. Л. Рахманкулов, Л. В. Долматов, П. Л. Ольхов, А.Х. Аглиуллин. – М.: Интер, 2005. – 255 с.

14. Ісаєнко В. М. Екологія та охорона навколишнього середовища. Дипломне проектування: Навч. посіб. / В. М. Ісаєнко, В. М. Криворотько, Г. М. Франчук. – К.: Книжне видавництво НАУ, 2006. – 192 с. ISBN 966-598-234-6

15. Сальников, А. В. Потери нефти и нефтепродуктов: учеб. пособие / А. В. Сальников. – Ухта : УГТУ, 2012. – 108 с.

16. Клименко Л. П. Техноекологія / Л. П. Клименко. – Сімферополь: Таврія, 2000. – 542 с.

17. Доповіді про стан навколишнього середовища в Україні [Електронний ресурс]. http://www.menr.gov.ua/index.php/dopovidi

18. Исидоров В. А. Хромато-масс-спектрометрическое определение следов органических веществ в атмосфере / В. А. Исидоров, И. Г. Зенкевич. – Л.: Химия, 1982. – С. 136.

РОЗДІЛ 3. МЕТОДИ ПОПЕРЕДЖЕННЯ ЗАБРУДНЕННЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА НАФТОПРОДУКТАМИ

3.1.Основні напрями переробки і утилізації нафтошламів та нафтових відходів

3.1.1 Основні напрями переробки і утилізації нафтошламів

В результаті виробничої діяльності при здобичі, транспортуванні і переробці нафти-сирцю утворюються нафтошлами. Оскільки будь-який шлам утворюється в результаті взаємодії з конкретним за своїми умовами навколишнім середовищем і протягом певного проміжку часу, однакових по складу і фізико-хімічним характеристикам шламів в природі не буває.

Але при всьому різноманітті характеристик різних нафтових відходів (у найзагальнішому вигляді) всі нафтошлами можуть бути розділені на три основні групи відповідно до умов їх утворення:

– ґрунтові (утворюються в результаті проток нафтопродуктів на ґрунт в процесі виробничих операцій, або при аварійних ситуаціях);

– придонні (утворюються при осіданні нафторазливів на дні водоймищ);

– резервуарного типа (утворюються при зберіганні і перевезенні нафтопродуктів в місткостях різної конструкції);

– окремою групою виділяють нафтошлами, що утворюються в процесі видобування нафти.

Головною причиною утворення резервуарних нафтошламів є фізико-хімічна взаємодія нафтопродуктів в об'ємі конкретного нафтоприймаючого пристрою з вологою, киснем повітря і механічними домішками, а також з матеріалом стінок резервуару. В результаті таких процесів відбувається часткове окиснення початкових нафтопродуктів з утворенням смолоподібних з'єднань.

За наслідками багатьох досліджень в нафтошламах резервуарного типу співвідношення нафтопродуктів, води і механічних домішок (частинки піску, глини, іржі і т.д.) коливається в дуже широких межах: вуглеводні складають

5-90 %, вода 1-52 %, тверді домішки 0,8-65 %. Як наслідок, такої значної зміни складу нафтошламів діапазон зміни їх фізико-хімічних характеристик теж дуже широкий. Густина нафтошламів коливається в межах 830-1700 кг/м^3, температура застигання від – 3^{o}С до +80^{o}С. Температура спалаху лежить в діапазоні від 35 до 120^{o}С. При попаданні води в об'єм нафтопродуктів відбувається утворення стійких емульсій типу вода-масло, стабілізація яких обумовлюється природними стабілізаторами, що містяться в нафтопродуктах, з розряду асфальтенів, смол і парафінів.

У основі утилізації шламів нафти і відпрацьованих нафтопродуктів покладені технології, що дозволяють максимально виділити відходи і шлами і використовувати їх для отримання альтернативних видів палива. Для цього на різних установках і сепараторах відділяються механічні домішки і вода. Одержаний продукт відправляється на переробку на сертифіковане устаткування, При переробці використовуються різні технології, що дозволяють відокремити вуглеводні (відходи нафтового походження).

Уніфікованого способу переробки нафтошламів з метою знешкодження і утилізації не існує.

Всі відомі технології переробки нафтошламів по методах переробки можна розділити на наступні групи:

– термічні – спалювання у відкритих коморах, печах різних типів, отримання бітумінозних залишків;

– фізичні – поховання в спеціальних могильниках, розділення у відцентровому полі, вакуумне фільтрування і фільтрування під тиском;

– хімічні – екстрагування за допомогою розчинників, затвердіння із застосуванням неорганічних (цемент, рідке скло, глина) і органічних (епоксидні і полістироли смоли, поліуретани і ін.) добавок;

– фізико-хімічні – застосування спеціально підібраних реагентів, що змінюють фізико-хімічні властивості, з подальшою обробкою на спеціальному устаткуванні;

– біологічні – мікробіологічне розкладання в ґрунті безпосередньо в місцях зберігання, біотермічне розкладання.

3.1.2. Термічні методи утилізації нафтошламів

В даний час найбільше розповсюдження знаходить метод термічного знешкодження нафтошламу.

Для спалювання нафтошламів широко застосовуються печі різних типів і конструкцій: камерні, барботажні, циклонні і печі з киплячим шаром. Термічний метод дозволяє спільно з нафтошламуми спалювати забруднені фільтри, промаслене дрантя, тверді побутові відходи. Вторинні відходи, що утворюються при цьому, відносяться до 4 класу небезпеки і підлягають вивозу на полігони поховання. Об'єм вторинних відходів в порівнянні з первинним зменшується до 10 разів [1].

Одним з перспективних напрямів термічного знешкодження твердих нафтовмісних відходів є використання принципу «киплячого шару». У печах «киплячого шару» зміна кінетичної енергії транспортуючого газового потоку відбувається в результаті подолання опору газорозподільних грат і шару матеріалу (пісок), який переходить із спокійного стану в стан «кипіння». Схема реактора «киплячого шару» представлена на рис. 3.1.

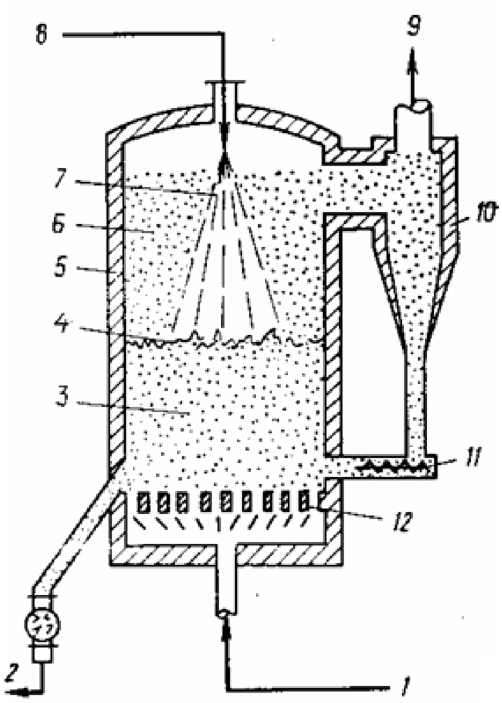


Рис. 3.1 Схема реактора з «киплячим шаром»:
1 – повітря для псевдозрідження; *2* – твердий продукт; *3* – шар інертного носія (пісок) в твердій фазі; *4* – межа псевдозрідженого шару; *5* – корпус; *6* – віднесення золи; *7* – потік завантажуваних відходів; *8* – завантаження відходів; *9* – гази, що відходять; *10* – сепаратор; *11* – повернення пилу; *12* – грати

Для термічного знешкодження рідких, а також газоподібних і подрібнених твердих відходів в топковому об'ємі широко застосовуються циклонні варіанти камерних топок і печей. Найбільшого поширення вони набули для знешкодження рідинних концентрованих стоків в хімічній і інших галузях промисловості.

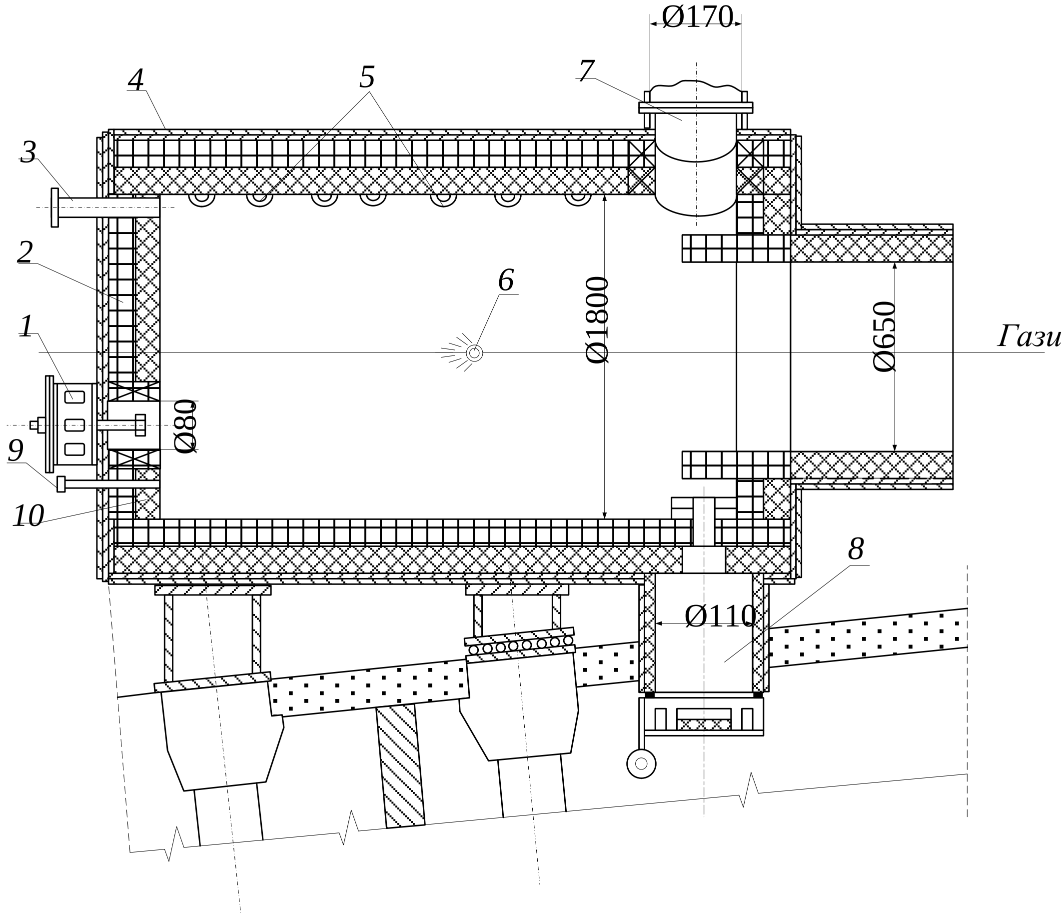


Рис. 3.2. Піч циклонна для спалювання стічних вод:
1 – пальник для газу і мазуту; *2* – футерування з шамотної цеглини; *3* – оглядового вікна; *4* – кожух; *5* – сопла для тангенціального введення вторинного повітря; *6* – форсунка для розпилювання стічних вод; *7* – вибуховий клапан; *8* – камера із затвором для видалення рідкої золи; *9* – люк для приладів; *10* – футерування з хромомагнезітової цегли.

Переваги циклонних топок або реакторів в порівнянні з іншими видами камерних топок обумовлюються, головним чином, їх аеродинамічними особливостями(вихровою структурою газового потоку), що забезпечують високу інтенсивність і стійкість процесу спалювання палива з вельми малими топковими втратами при мінімальних надлишках повітря. При цьому виникають найбільш сприятливі умови тепло- і масообміну між газовим середовищем і краплями

стічної води унаслідок великих відносних швидкостей і високої інтенсивності турбулентності. Це дозволяє створити малогабаритні пристрої, що працюють з високими навантаженнями, що в десятки разів перевищують навантаження печей інших варіантів .

Найбільше розповсюдження при утилізації нафтовміщуючих відходів мають установки для термічної обробки з барабанною піччю, що обертається (рис. 3.3).

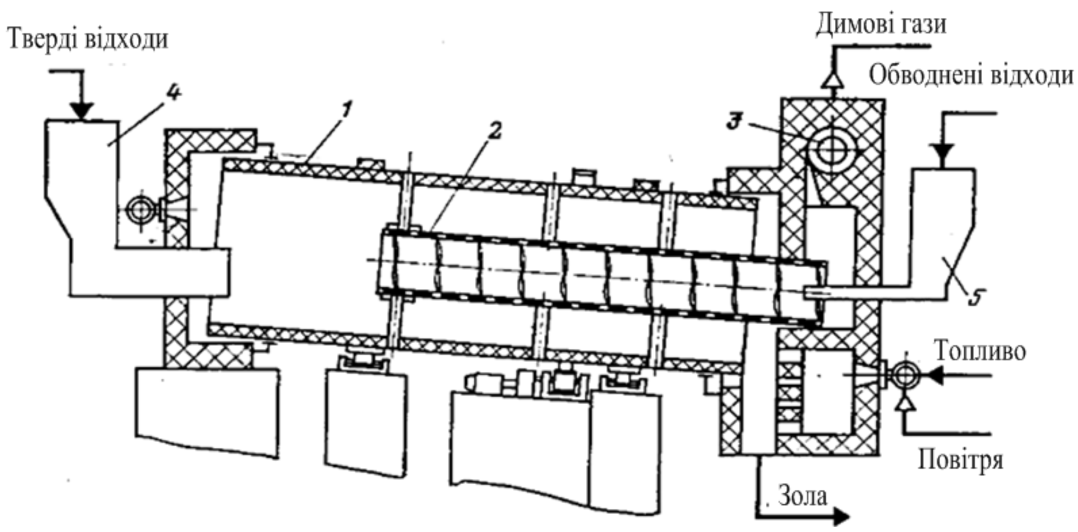


Рис. 3.3 Обертова піч для знешкодження насичених вологою відходів:
1 – барабан; *2* – камера термічної обробки; *3* – камера допалювання;
4, 5 – пристрої для завантаження відходів.

Основними перевагами способу спалювання нафтовміщуючих відходів в печах різного типа і конструкцій є:

– значне зменшення кількості відходів;

– економічно прийнятний;

– об'єм золи, що утворюється, в 10 разів менше початкового продукту;

– при використанні як наповнювач до 10% глини можливо отримання замість золи пористого гранульованого будівельного матеріалу – керамзиту;

– висока ефективність знешкодження;

– можлива утилізація тепла.

Проведені дослідження фазового складу і властивостей шламів нафтопереробних заводів показали, що вони характеризуються достатньо високим вмістом нафтопродуктів і стійкістю водної емульсії, а спалювання їх відбувається з

поглинанням великої кількості тепла. На підставі цього був зроблений висновок про недоцільність прямого спалювання нафтошламів [2].

Такі нафтошлами (з високим вмістом нафтопродуктів – відпрацьовані мастила і масла, нафтошлами від зачистки резервуарів і ін.) доцільно не просто виділяти з сумарного відходу підприємства, а перетворювати їх в ході виділення в низькомолекулярні з'єднання, які складають основу легких фракцій нафти – бензинової, гасової і дизельної. Перетворення таких відходів можливо з використанням крекингування – процесу термокаталітичної обробки вуглеводневого матеріалу без доступу кисню при температурі 600-650ºС. Розроблені в даний час термокаталітичні установки дозволяють суміщати десорбцію вуглеводнів в процесі нагріву оброблюваного відходу і крекінг їх при температурі 600-650ºС з отриманням світлих фракцій нафтопродуктів. Процес при цьому проводиться без доступу кисню, щоб не спалювати вуглеводні, що утворилися, мають комерційну цінність, а різні фракції вуглеводнів з газів, що відходять, піддаються послідовній конденсації з поступовим зниженням температури. Мінеральна частина переробяємого матеріалу при цьому звільняється від вуглеводнів і не збагачується коксом, що утворюється в процесі крекінгу. Кокс, а також легколеткі вуглеводні використовуються для спалювання з метою нагріву забрудненого матеріалу, що поступає на обробку. Результатом спалювання є тверда фракція і димові гази.

Ще одним технологічним прийомом термічної переробки нафтошламів є процес піролізу, який здійснюється при 500-550 ºС, у якому виходять горючі гази і твердий залишок. Даний процес рекомендується для переробки твердих нафтошламів, що володіють невисокою вологістю (не більше 1-3%). В результаті піролізу утворюється масляна фракція, близька по складу до дизельного палива. Процес екологічно безпечний і рентабельний. Гази, що відходять, з установок, включають в сотні разів менше оксидів азоту і сірки, аерозолю і легких вуглеводнів в порівнянні з газами печей спалювання. Проте, даний спосіб вимагає високих матеріальних і енергетичних витрат.

На основі піролізу фірма «MAN GUTENJHFNUNGAHUTTE AG» (м. Оберхаузен, Німеччина) розробила ряд установок для знешкодження забруднених нафтопродуктами ґрунтів. Забруднений ґрунт після сушки і подрібнення за допомогою завантажувального шнека подається в реактор, де при температурі 600-750ºС утворюється нафтовий газ і відбувається коксування ґрунту.

Залишок після піролізу залежно від вмісту коксу або відправляється на поховання, або повертається на колишнє місце [3].

Один з різновидів термічного методу – сушка в сушарках різних конструкцій. Позитивними аспектами даного способу є збереження цінних компонентів; зменшення об'єму в 2-3 рази; можливість комбінування з іншими природоохоронними процесами. До негативних моментів можна віднести великі витрати палива. Вологість осаду після обробки в барабанних сушарках складає 40%.

Фірмою «Industrial supply company» (США) запропонована технологія термічної сепарації нафтошламів (рис.3.4) [2]. Технологія полягає в коалесценції частинок емульгованої нафти і води при контакті з жаровими трубами. Термічна обробка шламів при температурі 900-1000ºС приводить до розкладання токсичних органічних речовин до простих газів і перетворенню мінеральних складових шламів в суміш оксидів і зневоднених солей лужноземельних металів. При цьому утворюється вторинний шлам, що містить найменшу кількість токсичних речовин.

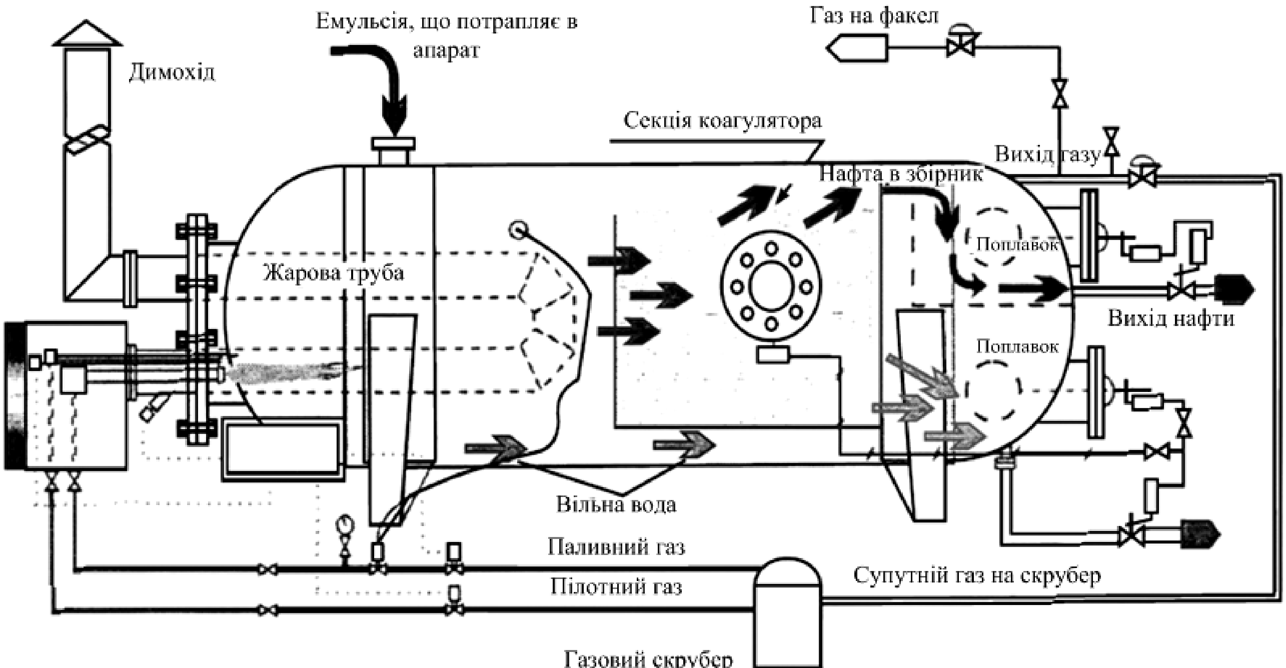


Рис.3.4 Принципова схема трьохфазного сепаратора фірми «Industrial supply company»

3.1.3. Фізичні методи утилізації нафтошламів

Фізичний метод утилізації характеризується низькою ефективністю і утворенням неутилізованих залишків. Даний метод можна розділити на наступні різновиди:

– гравітаційне відстоювання;

– розділення у відцентровому полі;

– розділення фільтруванням.

Гравітаційне відстоювання має наступні переваги: не вимагає великих капітальних і експлуатаційних витрат; може бути складовою частиною комбінованого методу. Недоліки – низька ефективність розділення і тривалість процесу; область застосування обмежена; великий об'єм утворюваних залишків.

Широкого поширення для розділення нафтошламу набули фільтри, гідроциклони, центрифуги і сепаратори [2].

Провідними фірмами по переробці нафтошламів цими методами є AlfaLaval, Швеция; KHD Humboldt, Німеччина; Westfalia separator, Німеччина; Flottweg, Німеччина; Andritz, Австрія; Teknofanghi, Італія.

За принципом фільтрування можна проводити зневоднення нафтошламів з використанням фільтру-віддільника, призначеного для зневоднення важкої нафти і бітуму.

Перша установка з утилізації нафтовміщуючих відходів, що працює за принципом розділення у відцентровому полі, була розроблена і введена в експлуатацію ще в 1989 р. [6]. Нафтошлами в суміші з підігрітою свіжою нафтою подаються на трифазні декандри, на яких за рахунок відцентрової сили відбувається розділення на три фази: вуглеводневу, водну і механічні домішки (рис. 3.5). Виділені вуглеводні направляють на вторинну переробку, воду – на очищення, механічні ж домішки, збагачені вуглеводнями і що містять воду, є новим відходом, кількість якого значно менше в порівнянні з кількістю первинного нафтошламу, але все ще значна [7].

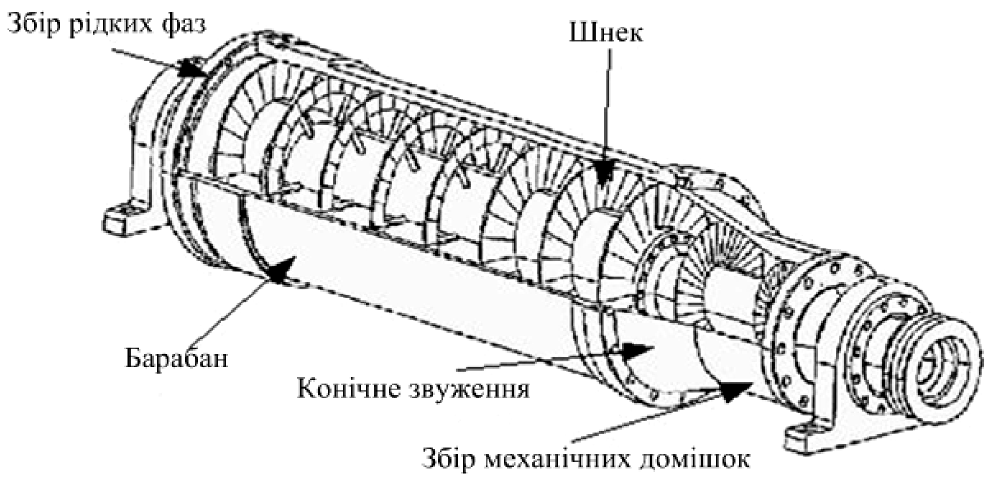


Рис.3.5. Декантер

Переваги розділення в полі відцентрових сил – можливість зменшення кількості відходів і повторне використання частини води, що відокремилася, нафти (нафтопродуктів); може бути складовою частиною комбінованого фізико-хімічного методу. Недоліки – потрібне спеціальне устаткування (гідроциклони, сепаратори, центрифуги); проблему до кінця не вирішує із-за неповноти відділення нафтопродуктів від утворених осадів і стічних вод; область застосування обмежена.

Складність обробки нафтошламів пояснюється тим, що вони є емульсією, що важко піддається сепарації. Це пов'язано з неоднорідністю шламів, склад і властивості яких варіюються залежно від місця і способу освіти. Крім того, шлами є високоерозійними продуктами, що вимагають попередньої фільтрації і застосування устаткування, виготовленого з високоякісних металів у вибухобезпечному виконанні. При звичайній технології очищення за допомогою механічних засобів вуглеводні витягуються не повністю, залишаються значні кількості емульгованої нафти, що містить воду і тверді частинки. Тому розділення сепарацією на центрифугах для деяких видів шламів неефективно.

3.1.4. Хімічні методи утилізації нафтошламів

Одним з перспективних методів утилізації нафтовміщуючих відходів є хімічний метод, що припускає капсулювання і нейтралізацію реагентом на основі оксидів лужно-земельних металів. Суть методу хімічного капсулювання полягає в хіміко-механічному перетворенні нафтовміщуючих відходів в порош-

коподібний нейтральний для зовнішнього середовища матеріал, кожна частинка якого покрита гідрофобною водонепроникною оболонкою.

Спосіб заснований на властивостях оксиду мінеральних сорбентів (CaO, MgO і ін.) при гасінні збільшувати питому поверхню в 15-30 разів і перетворюватися на об'ємну речовину з високою здатністю адсорбувати вуглеводні нафти. Реакція гасіння супроводжується виділенням великої кількості тепла. Існують наступні способи застосування даної технології:

– у спеціалізованій установці, доцільній для утилізації великих об'ємів нафтовміщуючих відходів на об'єктах здобичі нафти з системами електропостачання;

– використання перемішуючих пристроїв, актуальний для невеликих об'ємів нафтовміщуючих відходів, утилізація яких економічно доцільна на місті утворення;

– у земляних коморах, найбільш зручний для утилізації пастоподібних закоксованих нафтопродуктів на місці «старих» проривів промислових нафтопроводів [8].

Перевагою такого методу є висока ефективність процесу переробки нафтовміщуючих відходів в порошкоподібний гідрофобний матеріал, який може бути використаний в дорожньому будівництві. Проте даний метод вимагає застосування спеціального устаткування, значної кількості негашеної вапно високої якості, проведення додаткових досліджень дії на навколишнє середовище гідрофобних продуктів, що утворюються.

Існує спосіб переробки нафтошламу або забрудненого нафтопродуктами ґрунту шляхом обробки його розчинником. Розчинника використовують як побічні продукти хлорорганічних виробництв, наприклад, 1,2-діхлорпропан або 1,2,3-тріхлорпропан, або хлорорганічні речовин, одержані з відходів цих виробництв, наприклад, з відходів виробництва вінілхлоріду (Патент RU 2100405).

Процес обробки проводять таким чином:

– нафтошлам обробляють розчинником;

– розчинник випаровують з нафтопродукту, витягнутого з нафтошламу або ґрунту, конденсують і повертають в процес переробки нафтошламу або забрудненого нафтопродукту ґрунту або на очищення резервуару;

– розчинник випаровують з очищеного шламу або ґрунту гострою водяною парою або димовим газом, потім пари розчинника конденсують спільно з водяною парою;

– димовий газ, що містить пари розчинника, пропускають через забруднений нафтопродуктами ґрунт.

На основі хімічного методу розроблена установка для переробки нафтошламових, ловушечних і дренажних емульсій (Патент RU 2116106). Установка містить лінію змішення дренажних, ловушечних і нафтових емульсій, вузли обробки емульсії легковуглеводневої фракцією, реагентами, промивальною водою, трифазного сепаратора-концентратор, сполученого за лінією виведення нафтової фази з електрокоалесціюючою установкою і відстійником і далі за лінєю нафти з установкою підготовки нафти, а за лінією виведення концентрату емульсії проміжних шарів – з лінією виведення газу і дренажної води і далі з трифазним роздільником емульсії, сполученим за лінєю виведення проміжного шару з вузлом змішення і промивки нафтошламових емульсій, підключеним через сепаратор, що розділяє емульсію на «легку» і «важку» складові, до центрифуг, на які поступає «важка» складова, оснащеної збірками нафтової фази, води і твердої фази. При цьому збірка нафтової фази сполучена з входом електрокоалесціюючої установки, а сепаратор по виходу «легкої» складової шламової емульсії підключений до виходу установки.

Компанія «VEST ALPIN» розробила установку для хімічного затвердіння відходів, що містять нафту, лаки, фарби, смоли і т. д. [3]. В результаті змішення відходів з реагентом на основі вапна виходить порошковий гідрофобний матеріал. Установка складається з бункера для відходів, реактора-змішувача, місткості для реагенту, дозатора і шнекового конвеєра.

3.1.5. Фізико-хімічні методи утилізації нафтошламів

Суть фізико-хімічного методу полягає в застосуванні спеціально підібраних поверхнево-активних речовин (деемульгаторів, диспергаторів, змочувачів і т.д.), допоміжних речовин, що впливають на зміну стану (розмір частинок) і колоїдний – дисперсної структури зважених частинок в нафтовій і водній фазах. Переваги методу – можливість інтенсифікації процесу при порівняно невеликих добавках речовин, що вводяться, добре поєднується з фізичним і біологічним методами. Недоліки – висока вартість реагентів; вимагає застосування спеціального дозуючого устаткування; перемішуючих пристроїв; може служити лише частиною іншого методу [8].

Для розділення нафтовміщуючих шламів застосовують флокулянти – водорозчинні полімерні електроліти, що вводяться перед центрифугуванням або обробкою на пресах фільтру. Ці реагенти викликають десорбцію вологи з поверхні твердих частинок, підсилюють коагуляційну взаємодію між ними, сприяють швидкому і ефективному обезводненню шламів. Особливо ефективно їх застосування для очищення комунальних стоків. Проте деякі з флокулянтів практично не впливають на стабільність емульсії нафти у воді. Позитивний ефект зафіксований при використанні флокулянтів одночасно з деемульгаторами, традиційно використовуваними в системах розділення водонафтових емульсій на стадіях здобичі і транспорту нафти. Ефективність деемульгаторів залежить від якісного і кількісного складу природних стабілізаторів, технологічних умов їх застосування: доз, місця введення, концентрації робочого розчину, температури, інтенсивності перемішування. Правильний вибір деемульгаторів забезпечує якнайповніше відділення нафти від води з механічними домішками і солями. Складний механізм стабілізації емульсованих систем обумовлює застосування не індивідуальних речовин, а деемульгуючих композицій.

Дуже часто для витягання з нафтошламів вуглеводневої складової використовують екстракцію. Екстрактор є порожнистим апаратом, що обігрівається, забезпечений люком для завантаження сировини і розчинника, манометром і вентилем для вивантаження одержуваних продуктів. В якості розчинника використовувався прямогінний бензин (НК 28 – 30ºС, КК 62 – 70ºС).

3.1.6. Використання нафтошламів

У нафтовидобувних районах неминуче накопичуються величезні маси відходів у вигляді нафтошламів. Однією з найбільш широких областей застосування нафтошламів є дорожнє будівництво. Відомо, що нафтошлами можна використовувати для просочення і поверхневої обробки мінеральних порід з метою їх стабілізації або гідроізоляції в асфальтобетоні [9].

Смоли, асфальтени, важкі ароматичні і парафінові вуглеводні, що входять до складу нафто шламів, окиснюються на повітрі і тверднуть, утворюючи хороший гідроізоляційний шар, і забезпечують міцність зв'язку частинок мінерального матеріалу.

Процес створення дорожнього покриття включає підготовку основи шляхом нанесення на земельне полотно гідроізоляційного шару, для якого використовують як нафтошлами, його ущільнення, укладання мінерального матеріалу

(щебеню, гравію або їх суміші), нанесення другого шару нафтошламу, повторне його ущільнення і витримку протягом часу, залежного від температури навколишнього середовища.

Проте слабка вивчена властивостей нафтошламів і відсутність досвіду їх застосування в будівництві доріг вимагає проведення широкомасштабних досліджень із залученням фізико-хімічних, фізико-механічних і інших методів аналізу експлуатаційних якостей матеріалів, що розробляються.

Наприклад, фірмою «MEISSNER GRAUNDBAU» розроблена технологія отримання гідрофобного продукту використовуваного в дорожньому будівництві шляхом хімічної обробки нафтовміщуючих відходів [3].

Також можливе використання нафтошламу у виробництві гідроізоляційних матеріалів. Проведений аналіз показує, що матеріали, що традиційно застосовуються як протифільтраційні екрани, не забезпечують необхідного захисту об'єктів навколишнього середовища впродовж всього життєвого циклу полігонів твердих побутових відходів. Якісні і кількісні зміни водної емісії забруднюючих речовин, вимагають створення систем протифільтраційного захисту, працездатних протягом часу, вимірюваного сторіччями, чого не можуть забезпечити діючі нормативні інженерні рішення.

Перспективним напрямом вдосконалення глинистих матеріалів для використання їх як гідроізоляційні екрани полігонів є зниження фільтраційних властивостей і підвищення хімічної стійкості до фільтрату за рахунок добавок до ним органічних гідрофобних сполук. Такі екрани можуть бути названі органо-мінеральними. Органо-мінеральний екран здатний зберігати стійкість по відношенню до дії фільтрату впродовж тривалого проміжку часу, оскільки додавання нафтовміщуючих продуктів до глини покращує гідрофобні властивості одержуваного матеріалу за рахунок запобігання безпосередньому контакту фільтрату з глиною.

Розробка нових гідроізоляційних матеріалів може бути направлена на скорочення або повну заміну дефіцитного і дорогого бітуму шляхом використання вторинних продуктів, наприклад нафтового шламу при отриманні гідроізоляційного покриття.

Традиційно в якості гідрофобних компонентів гідроізолюючих матеріалів використовують бітум або нафта, які є цільовими товарними продуктами. Тому сучасні дослідження і розробки складів і технологій виробництва гідроізолюючих матеріалів направлені на заміну дорогих і дефіцитних товарних продуктів

нафтовими відходами. Використання нафтових відходів дозволяє не тільки скоротити витрату бітуму або нафти, але і одержати матеріали, що володіють високими фізико-механічними властивостями. Зокрема, з використанням нафтошламу виготовляється гідроізолюючий матеріал для м'яких крівель і підвальних приміщень або фундаментів [9]. Матеріал готують з суміші нафтошламу і наповнювача (глина або керамзитовий пил) при рН 7,0-7,5 шляхом її нагріву до 60-90ºС, перемішуючи протягом 20-30 хвилин і охолоджування до кімнатної температури. Одержаний матеріал володіє високими якісними характеристиками.

Іншим напрямом можна вважати застосування відпрацьованих бурових розчинів як основу для приготування тампонажних складів, необхідних при зміцненні свердловин і ізоляції зон поглинань [12, 13].

Перспективним методом утилізації нафтошламу полягає у використанні його в технології виробництва цегли. Для підвищення механічної міцності, морозостійкості і відкритої пористості цеглини рекомендується в сировинну суміш на основі глини вводити 13-15 % вигораючої добавки, в якості якої використовується суміш з деревних ошурків і нафтошламу при їх співвідношенні 1:3,5 і вологості нафтошламу 3-10 % [14].

Нафтошлам, введений до складу суміші, є відходом нафтопереробних виробництв, зібраним при очищенні стічних технологічних і каналізаційних вод, має в'язку рідину густиною 0,86 – 0,97 г/см^3 і містить воду, механічні домішки і горючі фракції. До складу горючих фракцій в основному входять асфальтени, карбени і карбоїди, бензолові і спиртобензольні смоли.

За рахунок вмісту в нафтошламе горючих речовин і механічних домішок він є одночасно і вигораючою і мінеральною добавкою, крім того, вода, що міститься в нафтошламі, забезпечує утворення додаткової пористості цегли. Нафтошлам може бути використаний у складі шихти для виробництва фасадної плитки.

Нафтошлам можна також застосовувати для виробництва теплоізоляційного матеріалу, що складається з високотемпературного волокна, вогнетривкої глини і поліакриламіду. Застосування нафтошламу при виготовленні мінераловатних плит дозволяє забезпечити гідрофобність виробів і зниження їх об’ємної маси [15].

Нафтошлам може бути використаний також для отримання керамзиту. Для зниження об'ємної щільності глин і їх спучення при виробництві керамзиту застосовують різні органічні добавки [16 – 19].

3.2. Сучасні технології очищення газоповітряних викидів від нафтопродуктів

3.2.1. Способи очищення газоповітряних викидів від нафтопродуктів

Джерелами забруднення повітря вуглеводнями є всі лакофарбні, газо- і нафтохімічні, вуглехімічні, багато біохімічних і плазмохімічних виробництв, силові установки і автомобільний транспорт, що працюють на основі вуглеводневих енергоносіїв.

Очищення повітря від органічних сполук залежно від джерела забруднення і матеріально-технічних можливостей проводять за допомогою різних каталітичних систем, адсорбентів, абсорбентів, адсорбційних і абсорбції апаратів, мембран, бактерій і технологій спалювання, фотоокиснення, окиснення при дії на газоповітряну суміш електричного розряду і прискорених електронів.

Каталітичні способи очищення повітря від вуглеводнів, оксидів вуглецю і азоту полягають в контакті газоповітряних потоків з каталізаторами. В якості каталізаторів процесу застосовують платину і родій, залізну стружку, оксиди міді, марганцю, хрому або суміш оксидів цих металів, нанесених на металевий підкладку носія, паладій в композиції з оксидами нікелю, алюмінію, хрому і суміш оксидів паладію, нікелю, хрому і алюмінію. Контакт газоповітряних потоків з каталітичними системами проводять при 160-1100^{o}C.

Адсорбційний спосіб дуже часто застосовують для уловлювання різних вуглеводнів. Він заснований на уловлюванні шкідливих газових домішок поверхнею твердих тіл. На практиці знайшли застосування наступні адсорбенти: активне вугілля, силікагелі, алюмогелі і цеоліти.

Абсорбція вуглеводнів з газоповітряних сумішей передбачає пропускання газової суміші через абсорбуючу забруднення промивну рідину. Очевидно, що абсорбенти повинні ефективніше, ніж адсорбенти поглинати органічні сполуки з газоповітряних сумішей. Проте до теперішнього часу абсорбентів відомо дуже мало.

Спосіб спалювання вуглеводнів в стислому повітряному потоці при 650-980^{o}C є мало корисним в економічних і екологічних відносинах.

Навпаки, криогенний спосіб очищення повітря від органічних речовин в порівнянні із способом спалювання відрізняється меншою безпекою робіт, екологічністю, можливістю повторного використання розчинників після розморожування. Криогенний спосіб особливо придатний для обробки невеликих

(<1000 м^3) газових потоків з високою концентрацією органічних речовин (10-1000 г/м^3).

З метою фотоокиснювального розкладання поліциклічних ароматичних вуглеводнів до вуглекислого газу і води гази, що відходять, опромінюють високовольтним електричним розрядом при температурах від -20 до +80^{o}C і потоком прискорених електронів у присутності пари мінеральної кислоти, узятої в масовому відношенні до поліциклічних ароматичних вуглеводнів 1-1,2 : 1.

3.2.2. Термокаталітичний спосіб очищення газоповітряних викидів від нафтопродуктів

Для знешкодження газоповітряних викидів, що містять нафтопродукти доцільно використання термокаталітичний метод. Термоокиснення газоподібних забруднювачів може відбуватися в газовій фазі (у об'ємі) або на межі розділу фаз (на поверхні каталізатору). Газофазний процес здійснюють безпосередньою вогняною обробкою (спалюванням в полум'ї) газових викидів при температурах, що перевищують температуру займання горючих компонентів викидів. Для організації процесу окиснення на межі розділу фаз використовують каталізатори – речовини, здатні за рахунок активності поверхневих частинок прискорювати процес окиснення того або іншого забруднювача при температурах нижче за температуру займання.

Каталітичні методи очищення газів засновані на гетерогенному каталізі і служать для перетворення домішок в нешкідливі або з'єднання, що легко видаляються з газу. Процеси гетерогенного каталізу протікають на поверхні твердих тіл – каталізаторів. Каталізатори повинні володіти певними властивостями: активністю, пористою структурою, стійкістю до отрут, механічною міцністю, селективністю, термостійкістю, низьким гідравлічним опором, мати невелику вартість [22].

Особливість процесів каталітичного очищення газів полягає в тому, що вони протікають при малих концентраціях домішок, що видаляються. Основною перевагою методу є те, що він дає високий ступінь очищення, а недоліком – утворення нових речовин, які треба видаляти з газу адсорбцією або абсорбцією. Термокаталіз є неприйнятним для обробки газів (пари) високомолекулярних і висококиплячих нафтопродуктів, які, погано випаровуючись з каталізато-

ра, коксуються і «отруюють» його, тобто заповнюють активну поверхню продуктами, сажі неповного окиснення.

Температурний рівень процесу термокаталітичного окиснення складає діапазон 350 – 500ºC, що вимагає відповідних витрат палива.

В якості каталізаторів зазвичай використовують метали або оксиди металів. Якнайкращі каталізатори розробляються на основі благородних металів, а серед інших найбільш активні каталізатори з оксидів кобальту, хрому, заліза, марганцю, нікелю і ін. Проте вони мають меншу активність, ніж каталізатори з благородних металів, а також низьку хімічну і термічну стійкість. Активуючі компоненти наносяться на нейтральні термостійкі носії (фарфор або шамот у вигляді пігулок, кульок, гранул; сітки з ніхромової дроту). Каталізатори підбирають індивідуально для кожного конкретного випадку, враховуючи їх вартість, фізико-хімічні властивості і концентрації нафтопродуктів, об'єми викидів, присутність каталізаторних отрут, інші умови. Універсальних каталізаторів не існує [23].

Найбільш складною проблемою, що виникає в процесі каталітичного спалювання, є поступова дезактивація або отруєння каталізатора при тривалому терміні служби або при несподіваній появі отрут в газовому потоці.

Конструктивно установки термокаталізу складаються з топки з газозапалюючими пристроями і реактора, в якому розміщуються каталітичні насадки.

Типовим прикладом є схема лінії фарбувального виробництва, з комплексною термокаталітичною системою очищення газових викидів (рис. 3.6) [21].

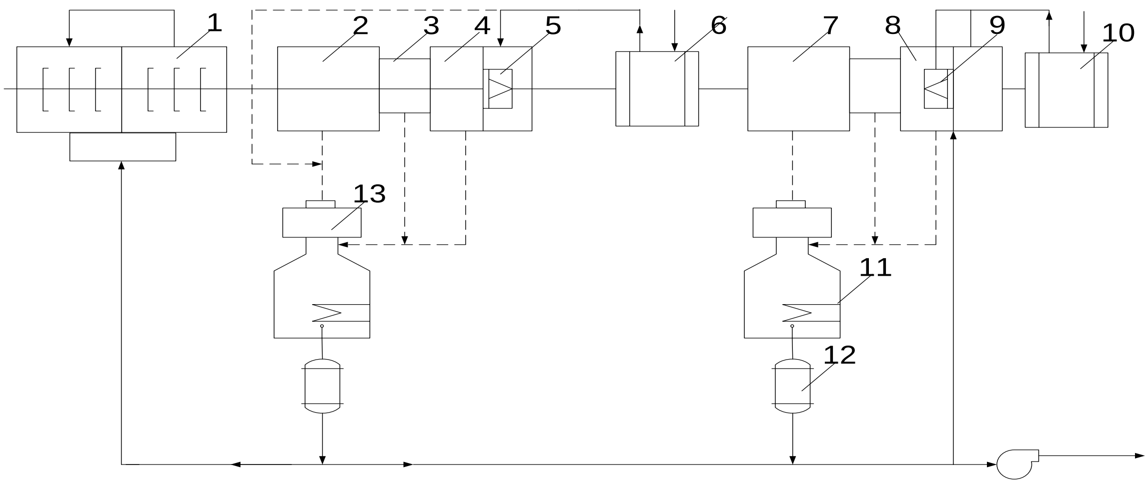


Рис. 3.6. Схема лінії, забарвлення, з комплексною термокаталітичною системою очищення газових викидів: *1* – сушильна установка; *2, 7* – фарбувальні камери; *3* – сполучний тамбур; *4, 8* – сушильні камери; *5, 9* – терморадіаційні панелі;

6, *10* – охолоджувальні камери; *11* – теплообмінник; *12* – контактний апарат каталітичного очищення; *13* – топка

Якщо температура знешкоджуваних викидів нижча, ніж ефективна температура каталітичного процесу, то необхідний попередній підігрів суміші, що подається на знешкодження. Підігрів здійснюється в основному двома способами: за рахунок газозапалюючого пристрою або шляхом прокачування через теплообмінник-утилізатор (рис. 3.7).

Зменшити економічні витрати на знезараження викиду можливо за рахунок утилізації тепла викидів. Для цього після апарату встановлюють котел-утилізатор або використовують реактори з рекуператором тепла. Так, наприклад, контактні апарати типу ТКРВ (3.8) призначені для очищення газових викидів, що містять органічні сполуки і оксид вуглецю масовою концентрацією до 10 г/м^3 з одночасною рекуперацією тепла. Застосовуються на підприємствах хімічної, нафтохімічної і інших галузей промисловості.

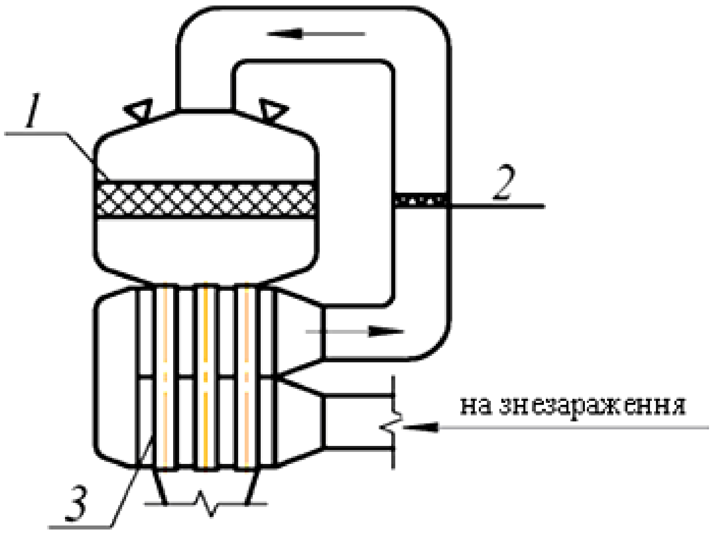


Рис. 3.7. Термокаталітичний реактор інституту Газу України:
1 – каталітичний реактор; *2* – запалюючий пристрій; *3* – теплообмінник

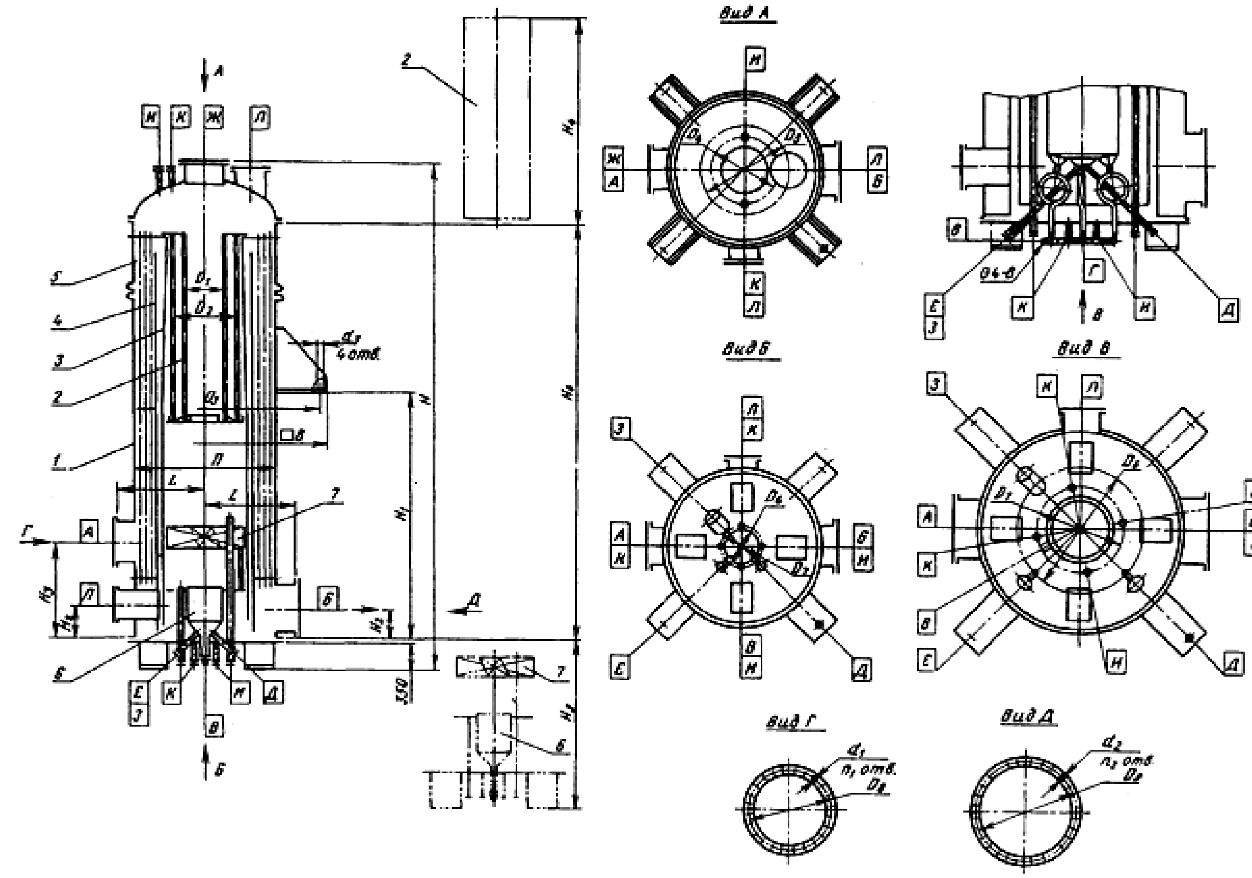


Рис. 3.8 Апарат каталітичного очищення газів від органічних домішок ТКРВ-1,6-0,88-0,13

Апарат є вертикальним циліндровим зварним корпусом *1,* усередині якого концентрично розташовані корзина *2* з каталізатором, що розділяють обичайки *3* і *4* і кожухотрубчастий кільцевий рекуператор тепла *5.* Під корзиною знаходяться струменевий пальник *6* і вихровий змішувач *7.*

Корзина складається з двох концентрично розташованих перфорованих циліндрів. У простір між циліндрами засипається каталізатор. Кожухотрубчастий кільцевий рекуператор тепла служить для попереднього підігріву газових викидів за рахунок тепла очищених газів.

Струменевий пальник використовується для додаткового підігріву газових викидів до температури почала реакції каталітичного окиснення.

Газові викиди поступають в міжтрубний простір рекуператора тепла і потім – на пальник. Тут гази підігріваються до температури почала реакції окиснення домішок (250-450ºС), після чого через вихровий змішувач газу поступають в шар каталізатора. Тип каталізатору і робочу температуру вибирають залежно від складу газових викидів і концентрації домішок. В результаті каталі-

тичного окиснення домішок утворюються діоксид вуглецю і вода. Очищений газ поступає в рекуператор тепла і скидається в атмосферу.

В порівнянні з відомими апаратами аналогічного призначення термокаталітичний реактор іншого типу ТКРВ-0,75-0,15-0,018 (рис. 3.9) зі зменшеними габаритами має наступні переваги: компактність, зручність обслуговування і ремонту, можливість компоновки агрегатів необхідної одиничної потужності, зниження енерговитрат на проведення процесу знешкодження газів на 40 %.

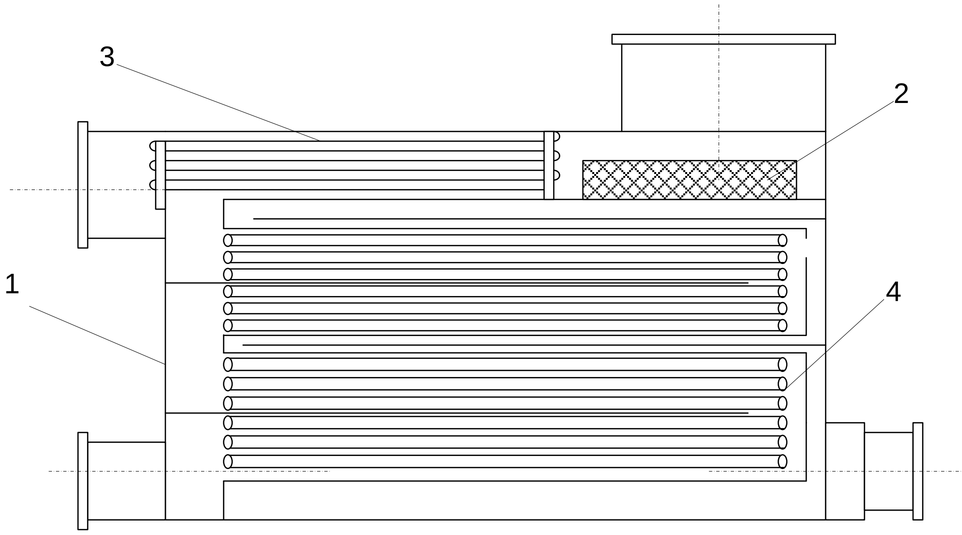


Рис. 3.9 Принципова схема термокаталітичного реактора ТКРВ 0,75-0,1.5-0,018: *1* – корпус; *2* – електропідігрівач; *3* – каталітична корзина; *4* – кожухотрубчастий рекуператор тепла

Термокаталітичний реактор цього типу є горизонтальним апаратом, в прямокутному корпусі якого розташовані каталітичний елемент, чотириходовий кожухотрубчастий рекуператор тепла і електропідігрівач. Каркас каталітичного елементу, заповненого каталізатором, виготовлений з листової сталі, а верхня і нижня поверхня – з металевої сітки. Електропідігрівач, що складається з 12 трубчастих електропідігрівачів, служить для додаткового підігріву газу, що йде на очищення. Для заміни каталітичного елементу і трубчастих електронагрівачів в реакторі передбачені люки.

3.2.3 Термічний спосіб очищення газоповітряних викидів від нафтопродуктів

Термічні методи (методи прямого спалювання) застосовні для знешкодження забруднених нафтопродуктами газоваздушних викидів, продукти, спа-

лювання яких менш токсичні, чим початкові речовини. Перевагами цих методів є відносна простота апаратурного оформлення і універсальність використання, оскільки на роботу термічних нейтралізаторів мало впливає склад оброблюваних газів.

Суть цих способів полягає в окисненні знешкоджуваних компонентів киснем. Пряме спалювання використовують в тих випадках, коли концентрація горючих речовин в газах, що відходять, не виходить за межі займання. Процес проводять в звичайних або вдосконалених топкових пристроях, в промислових печах і топках котельних агрегатів, а також у відкритих факелах.

Конструкція нейтралізатора повинна забезпечувати необхідний час перебування оброблюваних газів в апараті при температурі, що гарантує можливість досягнення заданого ступеня їх знешкодження (нейтралізації). Час перебування звичайно складає 0,1-0,5 с (іноді до 1 с), робоча температура в більшості випадків орієнтована на нижню межу самозаймання знешкоджуваних газових сумішей і перевершує температуру займання на 100-150°С.

Принципові схеми камерних печей для вогняного знешкодження газоподібних викидів приведені на рис. 3.10. Камерні печі без теплообмінників для підігріву компонентів горіння вимагають підвищених витрат палива (рис. 3.10, *а*). Застосування їх виправдане тільки при знешкодженні малих кількостей газоподібних викидів з високою концентрацією нафтопродуктів. Такі печі дешеві, прості у виготовленні, надійні в експлуатації.

При великих об'ємах знешкоджуваних газоподібних викидів необхідно використовувати теплоту газів, що відходять, для підігріву відходів і повітря. Для цієї мети застосовують найчастіше рекуперативні теплообмінники, в яких передача теплоти відбувається безперервно через розділову стінку (рис. 3.10, *б*). З підвищенням температури підігріву газоподібних викидів і повітря скорочується витрата палива на процес, але зростають витрати на споруду теплообмінників унаслідок збільшення їх поверхні нагріву. Крім того, з підвищенням температури підігріву скорочується термін служби теплообмінників, і для їх виготовлення потрібні дорогі і дефіцитні жаростійкі стали. Тому оптимальну температуру підігріву відходів і повітря визначають у кожному конкретному випадку шляхом техніко-економічних розрахунків [24].

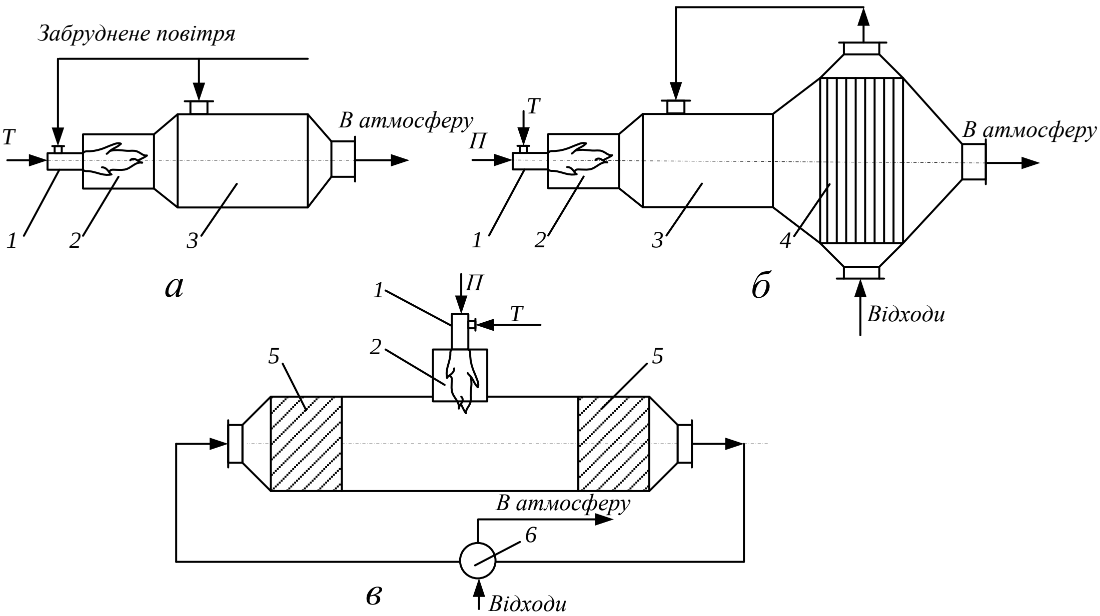


Рис. 3.10 Схеми реакторів вогняного знешкодження газоподібних відходів: *а* – без теплообмінника; *б* – з рекуперативним теплообмінником; *в* – з регенеративним теплообмінником: *1* – запалювальний пристрій; *2* – камера згорання палива; *3* – камера знешкодження відходів; *4* – рекуперативний теплообмінник; 5 – регенеративний теплообмінник; *6* – перекидний клапан; *Т* – паливо; *П* – повітря

У регенеративних теплообмінниках, теплообмін здійснюється в нестаціонарному режимі, при тих, що чергуються нагріві і охолоджуванні теплоакумулюючої насадки. Схема камерної печі з регенеративними теплообмінниками для знешкодження газоподібних викидів приведена на рис. 3.10, в. Регенеративної насадки можна використовувати як дешеві матеріали – роздроблені вогнеупори (наприклад, шамот). Розвинені поверхні нагріву в насадках забезпечують глибше охолоджування газів, що відходять, і високий підігрів відходів, що помітно скорочує витрату палива на процес знешкодження (в порівнянні із застосуванням рекуперативних теплообмінників).

3.2.4 Абсорбційне очищення газоповітряних викидів, від нафтопродуктів

У плані потенційної можливості підвищення селективності поглинання вуглеводнів спосіб, абсорбції, не має собі рівних серед відомих способів. Абсорбція вуглеводнів з газоповітряних сумішей передбачає пропускання газової суміші через абсорбуючу забруднення промивну рідину, якої використовують

як водні емульсії, які містять перекиси і ПАВ. Крім того, відомий спосіб, де як абсорбенти для уловлювання вуглеводнів використовують: оливкове, касторове, мигдалеве масла, масло з оливкових кісточок, масло ядра горіха ліщини, масло ядра земляного горіха, рапсове, кунжутне, макове масла, масло ядра горіха, буку, маїсове, соняшникове, соєве, бавовняне масло, зернове, конопляне, деревне масло, масло волоського горіха або суміші вищеназваних масел. До недоліків відомого способу відноситься застосування дорогих масел і їх низька місткість абсорбції. Низька місткість абсорбції рослинних масел з вуглеводневих газах пояснюється високим вмістом (до 60-70%) в них жирних карбонових кислот і їх гліцеринових ефірів, які зменшують спорідненість вуглеводнів до цих масел. Дорожнеча вищеназваних рослинних масел робить цей спосіб недоступним для практичного очищення газоповітряних сумішей від вуглеводнів.

Селективність способу можна збільшувати практично необмежено модифікацією складу абсорбенту. Так, для видалення хлорованих вуглеводнів з повітря, що відходить, використовується суміш органічних сполук з високою температурою кипіння. Необхідно відзначити, що доцільно застосовувати абсорбцію, якщо концентрація компоненту, що абсорбується, в газовому потоці складає понад 1 %. На рис. 3.11 представлена установка уловлювання з газоповітряної суміші парів бензину (Патент RU 2106903).

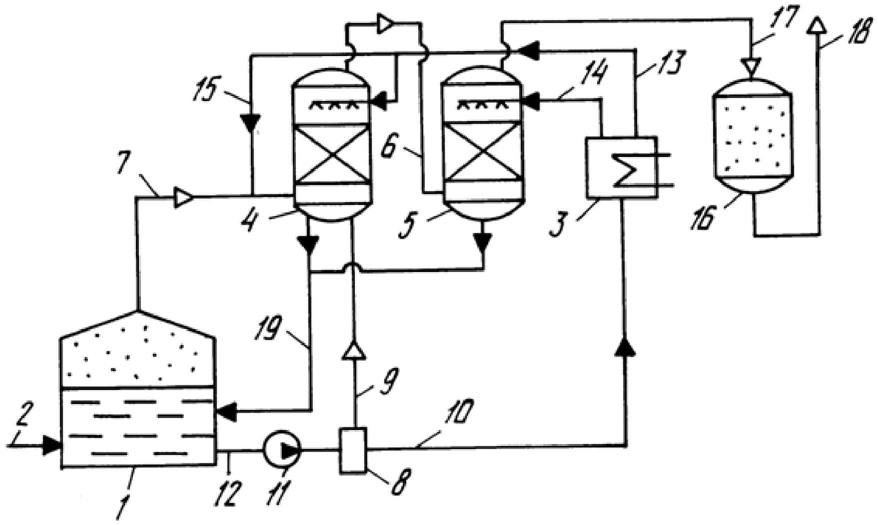


Рис.3.11 – Схема установки для уловлювання парів бензину

Установка містить: резервуар *1* з приймальним трубопроводом *2*; холодильний блок *3*; абсорбери *4* і *5* першого і другого ступенів абсорбції відповідно, зв'язані газопроводом *6*; приймальний газопровід *7*, що сполучає парову зону резервуару *1* з нижньою частиною абсорбера першого ступеня *4*; стабілізатор

абсорбенту *8*, патрубок відведення легких фракцій *9* якого сполучений з нижньою частиною абсорбера першого ступеня *4*, а патрубок відведення рідини *10* – з холодильним блоком *3*; насос *11*, встановлений на трубопроводі *12* між нижньою зоною резервуару *1* і стабілізатором абсорбенту *8*; що зрошують трубопроводи *13* і *14*, які зв'язують верхні частини абсорберів *4* і *5* з холодильним блоком *3*; трубну перемичку *15*, що сполучає трубопровід *13* з приймальним газопроводом *7*, причому співвідношення діаметрів трубної перемички і зрошуючого трубопроводу *13* дорівеює 1:3; адсорбер *16* з газопроводом *17*, що сполучає верхні частини абсорбера другого ступеня *5* і адсорбера *16*. Крім того, нижня частина адсорбера забезпечена свічкою розсіювання *18*, а нижні частини абсорберів сполучені відвідним трубопроводом *19* з резервуаром *1*.

3.2.5 Адсорбційний спосіб очищення газоповітряних викидів від нафтопродуктів

Адсорбційний спосіб очищення користується перевагою перед іншими способами. Наприклад, для технологічних умов реалізації адсорбційного способу поглинання вуглеводнів з газоповітряного середовища не потрібне застосування дорогих дорогоцінних металів, як в каталітичному способі знищення (розкладання) вуглеводнів. Енерговитратність адсорбційного способу порівняно з технологіями каталізу, спалювання і криогенування складає найменшу частину.

Найбільш широке застосування методи адсорбції знаходять в тих випадках, коли необхідно знизити вміст забруднюючих речовин до дуже низьких, слідів значень (від мільярдних доль до декількох мільйонних доль). Широке застосування знаходить адсорбція для видалення пари розчинника з відпрацьованого повітря при забарвленні автомобілів, органічних смол і пари розчинника в системі вентиляції підприємств по виробництву скловолокна і склотканини, а також пари ефіру, ацетону і інших розчинників у виробництві нітроцелюлози і бездимного пороху.

На практиці знайшли застосування наступні адсорбенти: активне вугілля, силікагелі, алюмогелі і цеоліти.

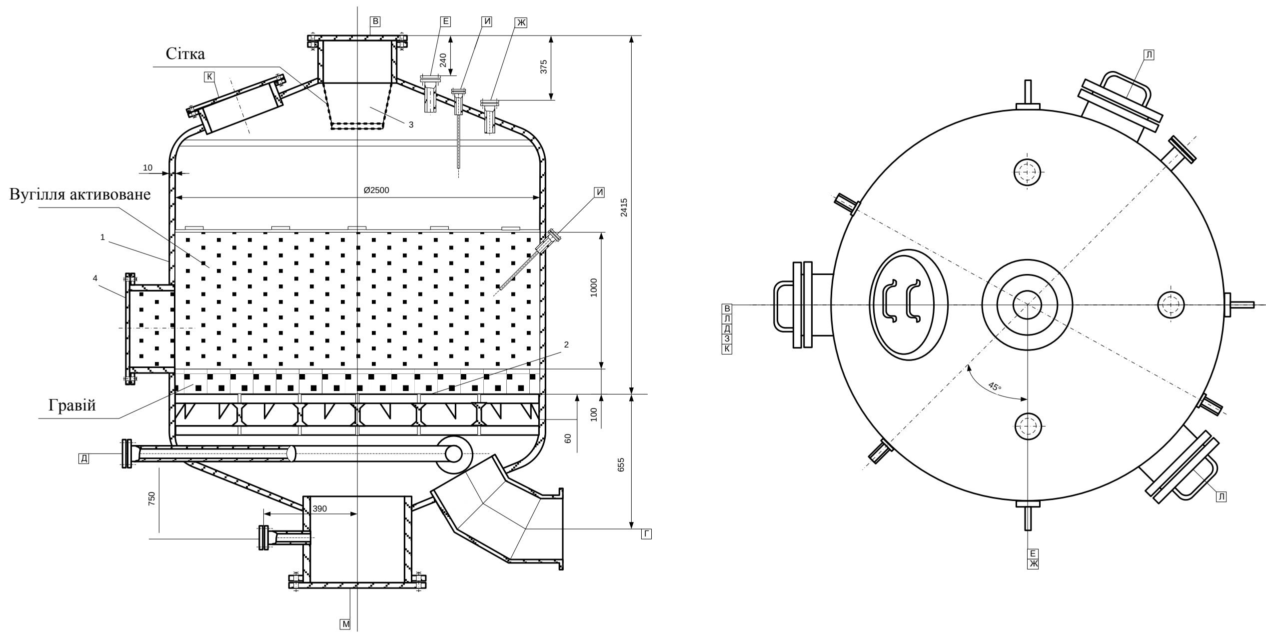


Рис. 3.12 Схема адсорбера періодичної дії

Для очищення газових викидів від шкідливих домішок останнім часом досліджуються активовані вуглецеві волокна. Достоїнства їх в порівнянні з активним вугіллям наступні: вони володіють фільтруючими і адсорбційними властивостями, високою швидкістю процесів адсорбції – десорбції, а також високою хімічною, термічною і радіаційною стійкістю.

Як адсорбент в повітряному фільтрі для автомобільних двигунів використовують пінополіуретанові шари з відкритими порами (перфораціями) різного розміру, оброблені в'язким розчином полібутену в 1,1,1-трихлоретані.

Технологічне устаткування для здійснення способу адсорбції і устаткування для виконання норм техніки безпеки може бути використано в найпростішому варіанті. Тоді як для процесів нейтралізації газоподібних вуглеводнів в умовах високих і низьких температур, високовольтного електричного розряду і прискорених електронів потрібне устаткування, відповідне найвищим техніко-технологічним вимогам. Вуглеводні за способом адсорбції не розкладаються (не знищуються) до води і вуглекислого газу, як в технологіях каталізу, спалювання і окиснення із застосуванням електричного розряду і прискорених електронів, а накопичуються в адсорбері. Це збільшує конкурентну здатність способу відносно екологічності і економічності.

Адсорбери безперервної дії звичайно конструюють у вигляді колон з провальними або беспровальнимі тарілками і гратами. У таких апаратах організовується протиточний рух адсорбенту і оброблюваних газів.

В більшості випадків очищення технологічних газів ведеться в адсорберах періодичної дії з регенерацією адсорбенту (рис. 3.12). Безперервність очищення забезпечують при цьому компоновкою адсорберів, одночасно задіяних на різних стадіях процесу в групи від 2 до 4. При цьому сумарна тривалість стадій десорбції, осушення і охолоджування повинна дорівнювати тривалості адсорбції.

3.2.6 Конденсаційне очищення газоповітряних викидів від нафтопродуктів

Конденсаційну обробку газоповітряних викидів включають в технологічний цикл, якщо процес супроводжується відчутними втратами нафтопродуктів (летучих вуглеводнів). Часто за допомогою конденсації уловлюють і повертають в технологічний процес пари розчинників, що видаляються з поверхні виробів після нанесення функціональних, захисних і офарблюючих шарів. При економічно і технічно прийнятних параметрах робочого середовища можна перевести в конденсуючий стан пари легкокиплячих нафтопродутів з концентраціями не нижче 5 – 10 г/м^3.

Ступінь уловлювання забруднювача залежить від ступеня охолоджування і стиснення газових викидів. У виробничих умовах температуру і тиск приймають такими, щоб енерговитрати на конденсацію складали незначну частку загальних витрат на технологію. Тому ступінь витягання навіть дорогих продуктів призначають невисокою, як правило, в межах 70 – 80%. З цієї ж причини використовувати як конденсацію самостійного засобу санітарного очищення неприйнятно [26].

Конденсація може бути застосована для обробки систем, що містять пари речовин при температурах, достатньо близьких до їх точки роси. Цей метод найбільш ефективний у разі вуглеводнів, що мають достатньо високі температури кипіння, за звичайних умов і присутніх в газовій фазі у відносно високих концентраціях. Для видалення вуглеводнів, що мають достатньо низький тиск пари при звичайних температурах, можна використовувати конденсатори з водяним і повітряним охолоджуванням. Для більш летючих нафтопродуктів можлива двостадійна конденсація з використанням водяного охолоджування на першій стадії і низькотемпературного – на другій.

3.3 Сучасні технології очищення стічних вод від нафтопродуктів

3.3.1. Аналіз методів очищення стічних вод від нафтопродуктів

Виробничі стічні води включають наступні різновиди нафтовміщуючих вод:

– відстійні (підтоварні) – з продуктових резервуарів, де вони утворюються в результаті відстоювання обводнюючих нафтопродуктів;

– обмивальні – після миття бочок з-під нафтопродуктів, закритих виробничих площ;

– вода від ущільнення сальників і охлождення підшипників нафтових насосів. Деяка кількість забрудненої нафтопродуктами води поступає з лабораторії.

– стічні води промислових підприємств, забруднених нафтопродуктами;

– дощові і талі води. Та частина дощових вод, яка поступає із забруднених з поверхонь, крім звичайних механічних домішок містить нафтопродукти і тому підлягає відведенню і очищенню спільно з виробничими водами. Сюди відносяться стічні води з обвалованих ділянок резервуарних парків [27].

Для очищення стічних вод від нафтопродуктів в даний час застосовують: механічні, фізико-хімічні, хімічні і біологічні методи.

З механічних методів практичне значення мають відстоювання, центрифугування і фільтрування; з фізико-хімічних – флотація, коагуляція і сорбція; з хімічних – окиснення хлором (хлорування), окиснення озоном (озонування). Біологічні методи засновані на здатності аеробних мікроорганізмів - мінералізаторів переробляти (окиснювати) деякі органічні сполуки, що входять до складу нафтопродуктів, як правило, в суміші з побутовими стічними водами.

3.3.2 Споруди механічної очистки стічних вод від нафтопродуктів

Найпоширенішими механічними методами очистки навколишнього середовища є локалізація розливу, збір забруднень за допомогою шнекових, всмоктуючи, переливних (порогових) гідродинамічних пристроїв (з використанням відцентрових сил).

Для очистки промислових вод в промисловості найбільшого поширення набули відстоювання, фільтрування та центрифугування.

Відстоювання – найбільш простий і часто вживаний спосіб виділення із стічних вод грубодисперсних домішок, які під дією гравітаційної сили осідають на дні відстійника або спливають на його поверхні.

Нафтохімічні підприємства (нафтобази, нафтоперекачувальні станції) обладнали різними відстійниками для збору і очищення води від нафти і нафтопродуктів. Для цієї мети використовують стандартні сталеві або залізобетонні резервуари, які можуть працювати в режимі резервуару-накопичувача, резервуару-відстійника або буферного резервуару залежно від технологічної схеми очищення стічних вод [28].

Виходячи з технологічного процесу, забруднені води нафтобаз і нафтоперекачувальних станцій нерівномірно поступають на очисні споруди. Для більш рівномірної подачі забруднених вод на очисні споруди служать буферні резервуари, які обладнані водорозподільними і нафтозбірними пристроями, трубами для подачі і випуску стічної води і нафти, рівнеміром, дихальною апаратурою і т. д. Оскільки нафта у воді знаходиться в трьох станах (легко-, важковідділима і розчинена), то потрапивши в буферний резервуар, легко- і частково важковідділима нафта спливає на поверхню води. У цих резервуарах відокремлюють до 90-95 % легко відділимих нафтопродуктів.

Перед відкачуванням води, що відстоялася, з резервуару спочатку відводять нафту, що спливла, і випавший осад, після чого відкачують освітлену воду. Для видалення осаду на дні резервуару влаштовують дренаж з перфорованих труб.

Основна маса нафтопродуктів в грубодиспергованому (крапельному) і деяка частина в емульгованому стані зі стічних вод видаляються в відстійних спорудах, які називаються нафтовловлювачі. Вони застосовуються при вмісті нафтопродуктів в стічних водах понад 100 мг/л. За конструктивним виконанням нафтовловлювачі є горизонтальними, вертикальними і радіальними відстійниками, додатково обладнаними для збору і видалення спливаючих нафтопродуктів.

Горизонтальний нафтовловлювач є прямокутним резервуар (ріс. 3.13), в якому з потоку стічних вод, який рухається повільно виділяються спливаючі нафтопродукти і осідають механічні домішки. Для видалення спливаючого шару передбачаються нафтозбірні щілинні поворотні труби, а для збору осаду – приямок на початку споруди та ухил днища за всією довжиною [27].

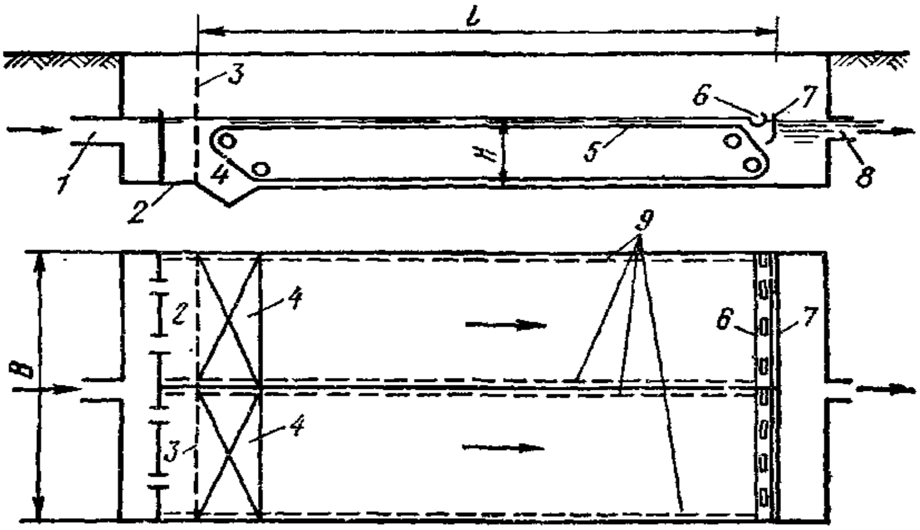


Рис. 3.13 – Схема пристрою нафтовловлювача: *1* – підвідний трубопровід; *2* – вхідна камера; *3* – розподільна (дірчастий) стінка; *4* – приямок для осаду; *5* – скребковий механізм; *6* – нафтозбиральна щілинна поворотна труба; *7* – нафтостримуюча стінка; *8* – відвідний трубопровід; *9* – підігрівач.

Для підвищення ефективності роботи в нафтовловлювачах встановлюють тонкошарові блоки, в цьому випадку нафтоуловлювач називається тонкошаровій.

Одним з технічних пристосувань для збору нафтової плівки з поверхні води є безнапірний гідроциклон.

В даному випадку проводять відсмоктування води з гідроциклону по патрубку, розташованому по дотичній внизу конічної частини гідроциклону. Таке розташування патрубка дає можливість утворювати всередині гідроциклону обертання рідини, причому надходження води з водоймища відбувається у верхній частині гідроциклону.

Зібрана з поверхні води плівка нафтопродуктів, потрапляючи в гідроциклон як легша за воду, збирається в його центрі. У міру збільшення кількості нафтопродуктів в середині нього утворюється конус з нафтопродуктів, який, збільшуючись в розмірі, досягає нафтового забірного патрубка, розташованого в центрі. Нафтопродукти по цьому патрубку скидаються в спеціальні ємності на березі водоймища.

При цьому доцільніше використовувати напірний гідроциклон для одночасного виділення і твердих частинок і маслопродуктів, що необхідно враховувати в конструкції гідроциклону. На рис. 3.14 представлена схема напірного гідроциклону, призначеного для очищення стічної води від металевої окалини і масла.

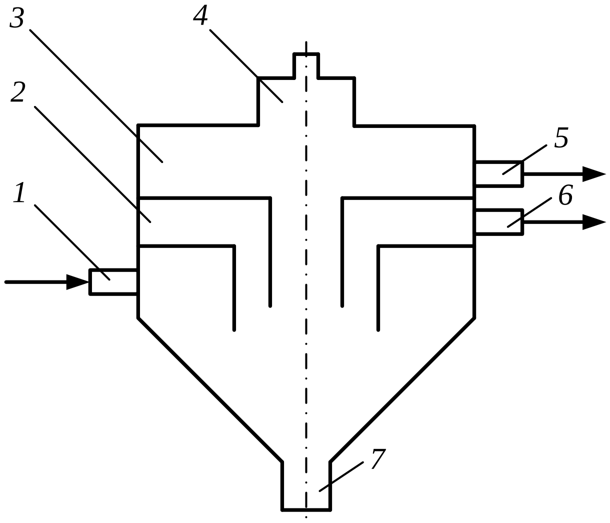


Рис. 3.14 Схема комбінованого напірного гідроциклону

Вихідна стічна вода через встановлений тангенціально по відношенню до корпусу гідроциклону вхідний трубопровід *1* поступає в гідроциклон. Унаслідок закручування потоку стічної води тверді частинки відкидаються до стінок гідроциклону і стікають в шламозбірник *7*, звідки періодично віддаляються. Стічна вода з маслопродуктами, що містяться в ній, рухається вгору, при цьому унаслідок меншої густини маслопродуктів вони концентруються в ядрі закрученого потоку, який поступає в приймальну камеру *3*, і через трубопровід *5* виводяться з гідроциклону для подальшої утилізації. Стічна вода, очищена від твердих частинок і маслопродуктів, накопичується в камері *2*, звідки через трубопровід *6* відводиться для подальшого очищення. Регульований гідравлічний опір *4* призначений для випуску повітря, що концентрується в ядрі закрученого потоку стічної води, яка очищається. Вказані гідроциклони, використовують для очищення стічних вод сортопрокатного цеху з концентрацією твердих частинок і маслопродуктів відповідно 0,13–0,16 і 0,01–0,015 кг/м^3 і ефективністю їх очищення близько 0,70 і 0,50.

У нафтовій і нафтохімічній промисловості також застосовують фільтри із зернистими матеріалами, які за швидкістю фільтрування діляться на повільні, швидкі і надшвидкісні. Зернисті матеріали розміщують в певному порядку і щоб уникнути винесення їх з фільтру застосовують спеціальні дренажні системи, які підтримують шари.

Для очищення стічних вод, які містять нафтопродукти розроблена нова технологія з використанням еластичних полімерних матеріалів, зокрема, еластичного пінополіуретану (рис. 3.15). Цей матеріал має відкрито-осередчасту

структуру з середнім розміром пір 0,8-1,2 мм і щільністю 25-60 кг/м^3. Еластичний пінополіуретан характеризується високою пористістю, механічною міцністю, хімічною стійкістю, гідрофобними властивостями, що забезпечує значну поглинаючу здатність нафтопродуктів.

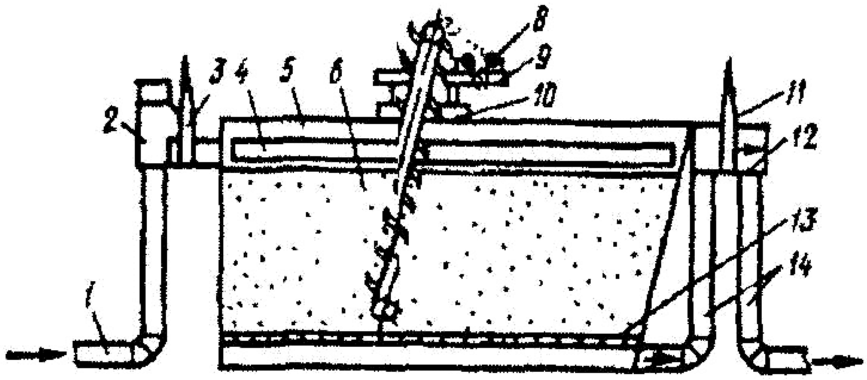


Рис. 3.15 Схема поліуретанового фільтру

Технологія роботи фільтрів наступна [29]. Стічна вода по трубопроводу *1* поступає в розподільну камеру *2* і через регулюючий вентиль *3* і водорозподільні вікна 4 подається у фільтр *5*, заповнений пінополіуретаном *6*. Пройшовши через шари філтроматеріалу, стічна вода очищається від масла і зважених речовин і через сітчасте днище *13* відводиться по трубопроводу *14*. Для підтримки постійного рівня води, що очищається, у фільтрі передбачена камера *12* з регулюючим вентилем *11*. Регенерація частинок пінополіуретану здійснюється спеціальним пристроєм, встановленим на пересувному віху *10,* що дозволяє регенерувати весь об'єм фільтру. Насичені маслом частини пінополіуретану ланцюговим елеватором *7* подають на віджимні барабан *8* і, звільнивши від маслоподібних і зважених речовин, знов подають у фільтр. Віджаті забруднення по збірному жолобу *9* відводять для подальшої переробки.

Такі фільтри доцільно застосовувати після попереднього очищення стоків в нафтовловлювачах. Очищену воду можна використовувати в технічному водопостачанні промислових підприємств.

3.3.3 Фізико-хімічні методи очищення стічних вод від нафтопродуктів

До фізико-хімічних методів очищення стічних вод від нафтопродуктів відносять флотацію, коагуляцію і сорбцію.

Флотація – процес молекулярного прилипання частинок забруднень до поверхні розподілу двох фаз (вода – повітря, вода – тверда речовина). Процес очищення нафтопродуктів флотацією полягає в утворенні системи "частинки забруднень – бульбашки повітря", що спливає на поверхню та утилізується За принципом дії флотаційні установки класифікуються таким чином:

– флотація з механічним диспергуванням повітря,

– флотація з подачею повітря через пористі матеріали,

– електрофлотація,

– біологічна флотація.

Очищення стічних вод від нафтодомішок флотацією полягає в інтенсифікації процесу спливання нафтопродуктів при обволіканні їх частинок пухирцями повітря, що подається в стічну воду. В основі цього процесу лежить молекулярне злипання частинок масла і пухирців тонкодиспергованого у воді повітря. Утворення агрегатів «частинка - пухирці повітря» залежить від інтенсивності їх зіткнення один з одним, хімічної взаємодії речовин, що знаходяться у воді, надмірного тиску повітря в стічній воді і т.п. Залежно від способу утворення пухирців повітря розрізняють декілька видів флотації: напірну, пневматичну, пінну, хімічну, біологічну, електрофлотацію і т.д.

На рис. 3.16 представлена схема флотаційної пневматичної установки, призначеної для очищення стічних вод від нафтопродуктів, поверхнево-активних і органічних речовин, а також від зважених частинок малих розмірів.

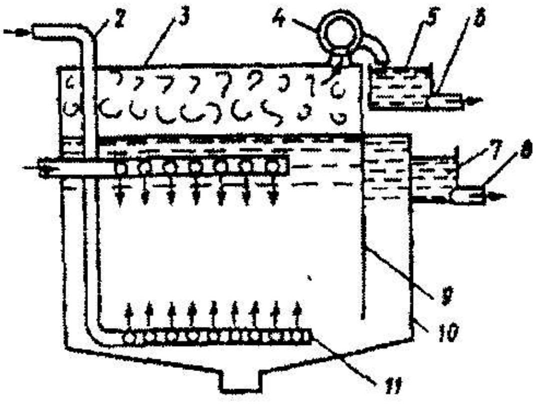


Рис. 3.16. Схема пневматичної флотаційної установки

Вихідна стічна вода по трубопроводу *1* і отвори в ньому рівномірно поступає у флотатор *10*. Одночасно по трубопроводу *2* подається стисле повітря. яке через насадки *11* з пористого матеріалу у вигляді найдрібніших пухирців

рівномірно розподіляється по перетину флотатора. В процесі спливання пухирці повітря обволікають частинки нафтопродуктів, поверхнево-активних речовин і дрібних твердих частинок, збільшуючи швидкість їх спливання. Піна, що утворюється таким чином, скуплюється між дзеркалом води і кришкою *3* флотатора, звідки вона відсмоктується відцентровим вентилятором *4* в пінозбірник *5* і через трубопровід *6* прямує на обробку піни і витягання з неї нафтопродуктів. В процесі вертикального руху стічної води у флотаторі кисень, що міститься в повітрі, окиснює органічні домішки, а при малій їх концентрації має місце насичення води киснем. Очищена таким чином стічна вода огинає вертикальну перегородку *9* і зливається в приймач *7* очищеної води, звідки по трубопроводу *8* подається для подальшої обробки.

В промисловості також використовують метод електрофлотації, переваги якого полягають в тому, що протікачі при електрофлотації електрохімічні окиснювально-відновні процеси забезпечують додаткове знезараження стічних вод. Крім того, використовування алюмінієвих або залізних електродів обумовлює перехід іонів алюмінію або заліза в розчин, що сприяє коагуляції найдрібніших частинок забруднень, які містяться в стічній воді.

За електрофлотації видалення нафтопродуктів відбувається пухирцями газу, що утворюється при електролізі і піднімається до поверхні.

Для глибокого очищення води від нафтопродуктів, що знаходяться в тонкоемульгованому і розчиненому станах, поряд з іншими застосовується сорбційний метод. У широкому розумінні сорбція є процес поглинання речовин з того чи іншого середовища за допомогою інших речовин, званих поглиначами або сорбентами. Розрізняють три різновиди сорбції: адсорбцію, абсорбцію і хемосорбцію. При адсорбції поглинання здійснюється поверхнею твердого або рідкого сорбенту, при абсорбції – всією масою рідкого сорбенту, Сорбція (адсорбція, абсорбція), супроводжувана хімічним взаємодією сорбенту з поглинається речовиною, називається хемосорбцією. Для очищення води від нафтопродуктів основне практичне значення має адсорбція [32].

Сорбційний метод є практично універсальним методом очищення води, а застосування різноманітних матеріалів забезпечує простоту технологічного процесу. Основні вимоги до сорбентів є наступні:

– ефективність;

– відповідність екологічним нормам;

– простота, надійність у використанні;

– можливість регенерації і подальшого використання;

– низька вартість, доступність.

Доступність більшої частини носіїв (піску, вугілля, торфу, деревних обпилювань) дозволяє оцінити економічність даного методу [33].

Невеликі кількості вуглецевих сорбентів виготовляють з побутових і промислових відходів. Надзвичайно дешева сировина (старі шини, сільськогосподарські відходи) дозволяє одержувати сорбенти для однократного застосування шляхом карбонізації, подрібнювання, змішування з гіпсом, розчинним склом і водою, грануляції і сушіння. Карбонізовані сорбенти подрібнюють і додають при флотаційному очищенні стоків.

Відомий сорбент на основі дерев'яної тирси, котрий використовують для поглинання розлитої нафти та нафтопродуктів шляхом розпилення його на поверхні водоймищ [34]. Недоліком цього сорбенту є його низька сорбційна ємність при поглинанні нафти та нафтопродуктів.

Відомий також сорбент для видалення нафти та нафтопродуктів із поверхні води на основі терморозширеного графіту [35]. Недоліком даного сорбенту є швидка втрата сорбційних властивостей частинками графіту в процесі експлуатації за рахунок поглинання ними води.

Відомий сорбент для поглинання нафти та нафтопродуктів – гідрофобний спучений перліт [36]. Недоліком даного сорбенту є складність технологічного процесу його отримання, а також недоцільність його використання у зв'язку з проблемами екологічного характеру.

Відомий також вуглецевий сорбент для поглинання плівки нафтопродуктів на воді на основі кам'яного вугілля [37].

Ефективними вуглецевими сорбентами є кокс і відходи його виробництва (напівкокс, пил, шлаки). Ємність таких сорбентів порівняно невелика, але низька вартість робить рентабельним їхнє використання. Для очищення води від нафтопродуктів використовують цементний порошок, тонко подрібнені деревні обпилювання, просочені парафінами шматочки синтетичних полімерів, відходи гірничодобувної промисловості.

У даний час одержання вуглецевих сорбентів частіше стали використовувати буре вугілля, що відрізняється відносно низьким виходом летких речовин і мають пористу структуру, що при термічній обробці і активації служить базою для розвитку тонкої пористості і адсорбційної ємності. Значною мірою цим обумовлена і його висока реакційна здатність, що визначає низькі енерговитра-

ти на його активацію. Продукти хімічної модифікації бурого вугілля мають не тільки іонообмінні, але й властивості фільтрантів та комплексоутворювачів, що підтверджує перевагу бурого вугілля перед багатьма іншими природними сорбентами. Сорбційні матеріали дозволяють здійснювати очищення природних і стічних вод на 65-80% [38].

Різноманітність сорбційних матеріалів, широка сировинна база і порівняно висока ефективність підтверджує необхідність проведення наукових досліджень в даній області з метою удосконалення нафтовмісних властивостей вже існуючих сорбентів і розробки нових сорбційних матеріалів.

3.3.4. Хімічне очищення стічних вод від нафтопродуктів.

У практиці знешкодження виробничих стічних вод в якості окиснювачів використовують хлор, гіпохлорит кальцію і натрію, хлорне вапно, діоксид хлору, озон, технічний кисень і кисень повітря.

В процесі озонування поряд з окисненням органічних речовин відбувається знебарвлення, дезодорація та знезараження стічної води, а також насичення її киснем [39].

Продуктивність озонаторних установок і витрата електроенергії на отримання озону залежать від вмісту вологи у повітрі, що надходить в озонатор, його температури і концентрації кисню [39]. Істотне значення при цьому мають конструкція озонатора і спосіб забезпечення контакту озоноповітряної суміші зі стічною водою.

3.3.5. Екстракційне очищення розчинених нафтопродуктів та їх похідних

Екстракційний метод широко застосовується для очищення стічних вод від органічних домішок, особливо коли концентрації цих домішок великі або коли речовина, що вилучається, є цінною.

Екстракція – типовий масообмінний процес [36]. В ньому розчинена речовина розподіляється між стічною водою та екстрагентом до досягнення рівноваги, що характеризується законом рівноважного розподілу. Цей закон зазвичай виражають через коефіцієнт розподілу $К_р$:

$$K_р = C_е / C_в,$$

де $C_е$ та $C_в$ – відповідно концентрації розчиненої речовини в екстрагенті та воді.

Коефіцієнт розподілу залежить від багатьох факторів, зокрема температури, присутності домішок в екстрагенті та воді, природи речовини, що екстрагується.

На коефіцієнт розподілу впливає і pH стічної води. Наявність у стічній воді нейтральних солей (наприклад, NaCl, KCl та ін.) може здійснити висолюючу дію, тобто знижувати розчинність компоненту, що вилучається, і підвищувати ефективність екстракції. Введення у стічну воду речовин, що підвищують розчинність у воді компоненту, що вилучається (гідротропних речовин), таких як сечовина, гліцерин, ацетон, призводить до зниження ефективності процесу екстракції.

Варто мати на увазі, що в дійсності коефіцієнт розподілу часто відхиляється від величини, розрахованої за вищевказаним рівнянням. Це зумовлене тим, що в реальних системах мають місце різні взаємодії молекул розчиненої речовини одна з одною з утворенням димерів або з молекулою розчинника з утворенням молекулярних комплексів і т.д. До того ж екстрагент і стічна вода в певному ступені взаєморозчинні.

Для успішного протікання процесу екстракції екстрагент повинен володіти такими властивостями:

– мати добру екстрагуючу здатність по відношенню до речовини, що вилучається, тобто високий коефіцієнт розподілу (за величиною $K_р$ судять про екстракційну здатність розчинників та доцільність його використання в кожному конкретному випадку);

– володіти певною селективністю – здатністю екстрагувати зі складної багатокомпонентної водяної системи одну або певну групу речовин;

– відрізнятися малою розчинністю у воді (з іншого боку, вода повинна мало розчинятися в екстрагенті);

– помітно відрізнятися густиною від густини води, що забезпечує швидке і повне розділення фаз;

– мати температуру кипіння, що значно відрізняється від температури кипіння речовини, яка екстрагується, що забезпечує легкість їх розділення;

– не взаємодіяти з речовиною, що екстрагується, матеріалом апаратури і не піддаватися помітному гідролізу;

– мати невелику питому теплоту випаровування і малу теплоємність, що дозволяє знизити витрати пари і охолоджуючої води;

– мати, по можливості, низьку вогненебезпечність, вибухонебезпечність та токсичність;

– мати низьку вартість і т.д.

Для екстракційного очищення стічних вод від нафтопродуктів і їх похідних застосовують, найчастіше, схеми багатоступінчатої протиточної екстракції та безперервної протиточної екстракції (рис. 3.17).

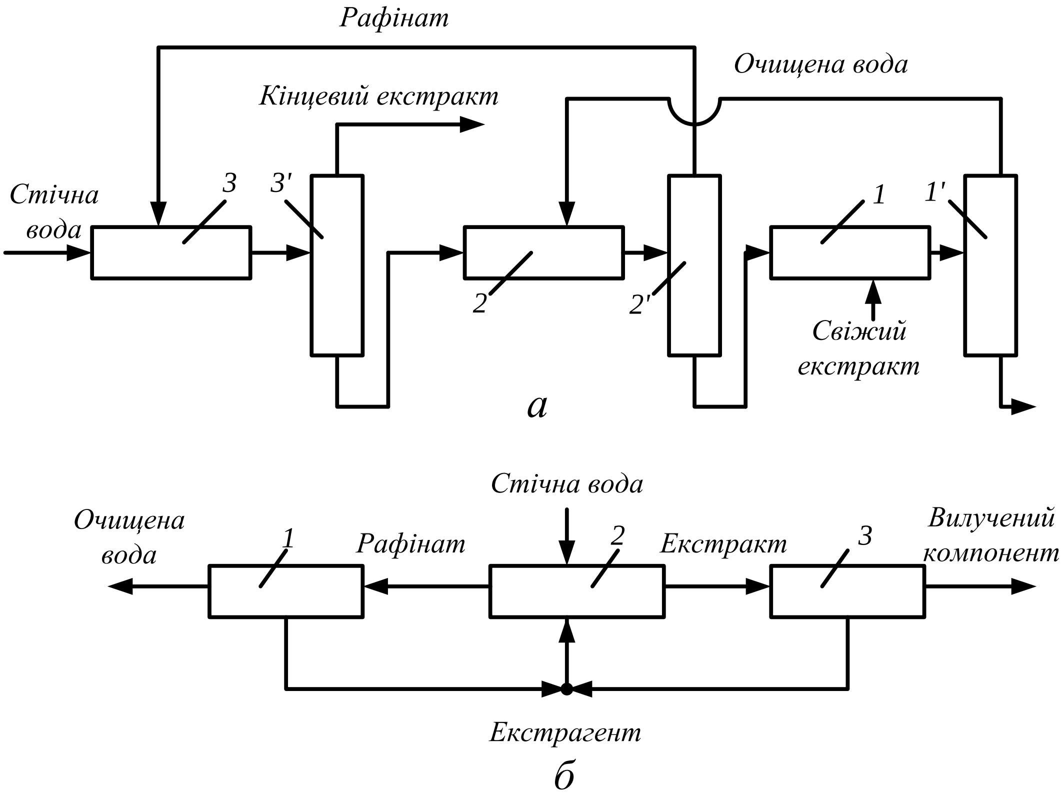


Рис. 3.17 Принципові схеми екстракційних установок: *а* – схема багатоступеневої протиточної екстракції: *1-3* – змішувавчі; *1'-3'* – відстійники; *б* – схема безперервної протиточної екстракції з регенерацією екстрагенту і рафінату: *1* – система для видалення екстрагенту із рафінату; *2* – колона; *3* – система для видалення екстрагенту із екстракту.

При екстракції за багатоступінчатою протиточною схемою стічна вода і екстрагент потрапляють з протилежних кінців установки, що складається з кількох рівнів, кожен з яких включає змішувач і відстійник (або центробіжний сепаратор). Стічна вода і екстрагент рухаються назустріч один одному. В результаті очищена вода виходить з останнього рівня, а кінцевий екстракт – з першого рівня. На останньому рівні стічна вода, що містить невелику кількість домішки, яка вилучається, змішується зі свіжим екстрагентом, а на першому рі-

ні вихідна стічна вода контактує з екстрагентом, що містить деяку кількість домішок. Завдяки цьому досягається велика рушійна сила процесу екстракції і висока ефективність очищення стічних вод.

При неперервній протиточній екстракції стічна вода (дисперсійне середовище) та краплі диспергованого екстрагенту (дисперсна фаза) рухаються назустріч одне одному, і домішки стічної води безперервно переходять у екстрагент. Розділення фаз відбувається на вході і на виході з апарату.

3.3.6. Очищення стічних нафтовмісних вод перегонкою та ректифікацією

На практиці для очищення стічних вод в залежності від вмісту складових нафтопродуктів використовують просту перегонку, перегонку в присутності водяної пари або інертних носіїв, азеотропну перегонку, ректифікацію і азеотропну перегонку.

Просту перегонку доцільно використовувати для очищення стічних вод від домішок, температури кипіння яких значно нижчі за температуру кипіння води (ацетон, метиловий спирт та інші). Просту перегонку, найчастіше, проводять на установці періодичної дії шляхом поступового випаровування стічної води, що знаходиться у перегонному кубі. Пари, що утворюються, конденсуються у конденсаторі-холодильнику, і дистилят поступає у приймач. Можливий також і неперервний метод простої перегонки. В цілому цим методом можна досягнути лише грубого розділення.

Для більш повного розділення суміші та отримання концентрованішого дистиляту перегонку проводять з дефлегмацією. Над перегонним кубом встановлюють дефлегматор, в якому пари частково конденсуються, причому з пари переважно конденсується вода (більш висококиплячий компонент). Зконцентрована фаза у вигляді флегми зливається у куб, а пара, збагачена низькокиплячим компонентом, попадає у конденсатор і збирається у вигляді дистиляту.

Перегонка у присутності водяної пари або іншого інертного носія відрізняється від простої перегонки тим, що гостра пара вводиться безпосередньо у стічну воду. Такий прийом спрощує конструкцію перегонних апаратів, знижує витрати тепла, знижує температуру кипіння суміші, що розділяється.

Для відгонки з стічної води домішок можуть використовуватись і інертні носії, наприклад, гази: повітря, азот, діоксид вуглецю, вуглеводневі гази. Використання цього методу доцільне для вилучення домішок, що мають високий

тиск пари і, відповідно, низьку температуру кипіння, вміст яких у стічній воді невеликий (100-200 мг/л). Недоліком методу є складнощі, пов'язані із відділенням важкозріджуваного дистиляту від інертного носія.

Багато органічних речовин з водою утворюють азеотропні, тобто нероздільнокиплячі суміші. Азеотропні суміші, компоненти яких необмежено розчинні один в одному, називаються гомоазеотропними. Такі азеотропи, як правило, характеризуються мінімальною температурою кипіння. Якщо початкова концентрація суміші співпадає зі складом постійнокиплячого азеотропу, то при перегонці ніякого концентрування і тим більше розділення не буде. В стічних водах домішок, зазвичай, відносно небагато. Тобто, їх концентрація значно менша, ніж концентрація цього компоненту в постійнокиплячій азеотропній суміші $С_{аз}$ ($С_п \ll С_{аз}$). У такому випадку поступове википання суміші призводить до збагачення рідкого залишку висококиплячим компонентом, тобто, водою.

Для повнішого вилучення домішок із стічних вод методом перегонки необхідно відганяти значну кількість води (5-10 % та більше). У випадку ж відгонки домішок, що утворюють з водою азеотропні суміші, та малий вміст компонентів, які відганяються, у стічних водах (значно менший, ніж концентрація у азеотропній суміші) зумовлює протікання процесу перегонки за закономірностями, що описують процес простої перегонки.

Ректифікація як метод очищення використовується для вилучення із стічних вод багатьох органічних домішок (бензолу, хлорбензолу, бутилацетату та інших).

Процес ректифікації здійснюється шляхом багаторазового контакту між нерівноважною рідкою та газоподібною фазами, що рухаються назустріч одна одній. При взаємодії фаз між ними відбувається масо- та теплообмін, зумовлені прагненням системи досягнути стану рівноваги. В результаті кожного контакту компоненти перерозподіляються між фазами: пара дещо збагачується низькокиплячим компонентом, а рідина – висококиплячим. Багаторазовий контакт приводить до того, що суміш розділяється практично на індивідуальні компоненти.

Ректифікація проводится у колонах неперервної або періодичної дії. Внизу колони рідина кипить. Пара, що виходить, є практично майже чистим висококиплячим компонентом. Рухаючись угору, пара весь час збагачується низькокиплячим компонентом. На виході із колони пара стає майже чистим низькокиплячим компонентом. Вона конденсується, і частина конденсату повертається у колону на зрошення її – ця частина називається флегмою. Так створюється рідка фаза, яка рухається назустріч парі. Рухаючись униз, рідка фаза, контакту-

ючи з парою, збагачується на висококиплячий компонент усе більше і більше. А на виході із колони, тобто у кубі, вона є практично чистим висококиплячим компонентом.

При азеотропній ректифікації використовується розділяючий компонент, який утворює з одним із компонентів стічної води азеотроп з мінімальною температурою кипіння. В результаті відганяється більш летка азеотропна суміш, а у кубовому залишку міститься практично чистий другий компонент. Прикладом такого методу може бути вилучення оцтової кислоти із водного розчину. При цьому розділюючим компонентом може бути етилацетат, бутилацетат, дихлоретан та інші.

Переваги методу – простота і ефективність; недолік – великі витрати тепла. Тому даний метод варто використовувати для очищення невеликих кількостей концентрованих стічних вод, які забруднені цінними домішками.

3.3.7 Мембранні методи очищення нафтовміщуючих стічних вод

Мембранні методи дозволяють створити систему очищення стоків, що працює при мінімальній витраті реагентів і забезпечує високий ступінь очищення по багатьох компонентах.

Мембранні методи застосовують для очищення стічних вод, що містять емульговані нафтопродукти. До цього типа стічних вод відносяться зливові стоки, відпрацьовані змащувально-охолоджуючі рідини; стоки автомиття, відпрацьовані миючі розчини ремонтних, гальванічних, фарбувальних і т.п. підприємств і цехів. Основна технологічна ідея очисних установок для цих стічних вод представлена на рис. 3.18 [40].

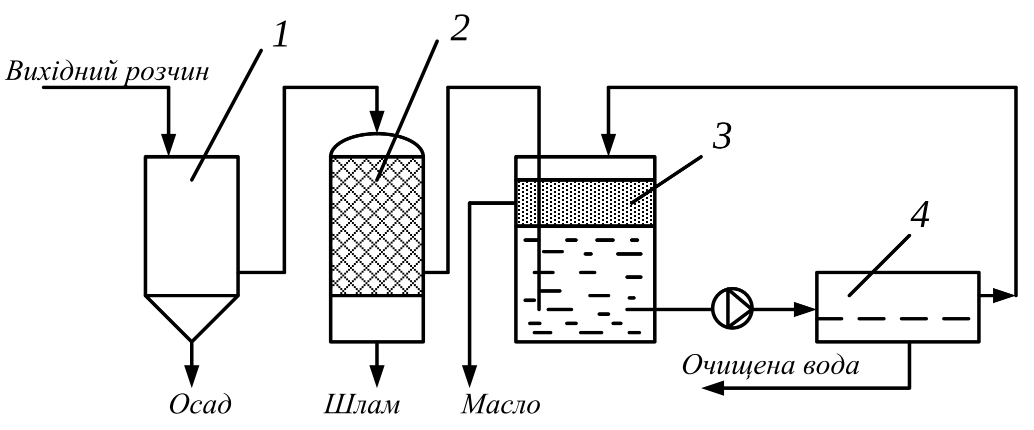


Рис. 3.18 Принципова технологічна схема очищення стічних вод, що містять масляні емульсії: *1* – відстійник; *2* – механічний фільтр; *3* – збірка-роздільник; *4* – мембранний апарат

Часто в початкових стоках міститься грубозерниста тверда фаза – пісок, металеві і полімерні частинки. Вони віддаляються у відстійнику *1* у вигляді осаду, а рідка фаза поступає на механічний фільтр *2*, де звільняється від зважених і колоїдних частинок твердих забруднень. Фільтрат поступає в збірку-роздільник *3, звідки* подається в мембранний апарат *4.* При гарантованій високій лінійній швидкості рідини відбувається виділення пермеату, який може бути відправлений назад у виробництво, і повернення концентрату в збірку *3. У* ньому поступово підвищується концентрація масла до стану, коли воно з емульсії переходить в суцільну фазу – шар нафтопродуктів на поверхні води. Цей шар віддаляється і звичайно поступає на спалювання.

3.4 Сучасні технології очищення ґрунтів від нафтопродуктів

Механічне очищення ґрунтів від нафтопродуктів. Нині поширене просте механічне видалення забруднених ґрунтів за допомогою різних машин і вивезення їх для захоронення чи знешкодження. Механічне перемішування з вібросепарацією використовують у шляхових машинних станціях на залізниці для очищення щебеневого баласту – верхньої частини залізничної колії від дрібної фракції та пилу, що містить солі важких металів. Для очищення ґрунту і щебеню від важких металів і нафтопродуктів механічне перемішування поєднують із промиванням водою. Фірма «RAIL-PRO» (Голландія) робить очищення промиванням водою щебеневого баласту залізничних колій від нафтопродуктів і важких металів після глибокого капітального ремонту залізничної колії. На заводі очищають до 95 % баласту Голландії і до 60 % баласту Данії. 12 % очищеного баласту повертається в технологічний процес відновлення баластової призми, 70 % продають будівельним організаціям. Фракція розміром менш ніж 0,5 мм, що акумулює майже всі забруднення (нафтопродукти і солі важких металів), відправляється на полігон для захоронення [3].

Технологію механічного промивання ґрунтів водою розроблено фірмою «LARGI AG» (м. Франкфурт-на-Майні, Німеччина). Спочатку ґрунт подрібнюють у дробильній установці до розмірів частинок менш як 100 мм і разом з тонкою фракцією подають у промивний барабан, де за рахунок тертя й ударів частинок одна об одну нафтопродукти й солі важких металів переходять у рідину. Після розсіву промитого матеріалу грубодисперсну фракцію повторно промивають у барабані. Тонку фракцію ґрунту (10–30%) зневоднюють у гідроцикло-

ни. Промивні води очищають у флотаторі й використовують знову. Продуктивність установки – 1 т ґрунту за годину.

Технології, засновані на хімічних методах знешкодження забруднених нафтопродуктами ґрунтів. Технологія оброблення забруднених ґрунтів реагентами (вапно, сульфат натрію, оксиди заліза, органічний вуглець). Ефективність очищення залежить від реакційної здатності реагенту й екотоксиканту. Водяний реагентний розчин змішують із ґрунтом і перемішують, у результаті виходить гідрофобний порошок. Перевага технології – у руйнуванні хлорованої органіки й нафтопродуктів та фіксації важких металів.

Загальна вада реагентних технологій – залежність ступеня знешкодження від ефективності перемішування й чистоти реагенту. Порошок, що утворюється, не має абсолютних гідрофобних властивостей, і якщо він опиняється в поровому просторі води, аборигенна мікрофлора поступово розкладає органічні речовини, які входять до складу порошку, що призводить до вторинного забруднення навколишнього природного середовища.

У технологіях хімічного окиснення екотоксикантів у ґрунті використовують такі окиснювачі: кисень, повітря, озон, перекис водню й перманганат калію. Цю технологію найчастіше застосовують для очищення ґрунтів від хлорованих вуглеводнів (трихлоретилен, три-хлорамін, поліхлоретилен) у діапазоні концентрацій від 0,2 мкг/кг до 12 г/кг. Ефективність очищення ґрунту з вихідним вмістом трихлоретилену 250 мг/кг досягає 74–79 % при обробці 3,6 і 7,3 %-ми розчинами перекису водню і понад 98 % – у разі застосування 1,5, 3,0 і 6,0 %-х розчинів перманганату калію.

Наведені технології хімічної іммобілізації (зв'язування) використовують, крім того, для зв'язування важких металів, поліциклічних і ароматичних вуглеводнів, хлорорганіки. Вадою методу є нестійкість комозитів, що утворяться, до ґрунтової й атмосферної води. Унаслідок іммобілізації відбувається втрата нафтопродуктів як джерела енергії.

Технології, засновані на електрохімічних методах ліквідації забруднення нафтою. Технології, засновані на електрохімічних методах, використовують для знешкодження хлорованих вуглеводнів, фенолів і нафтопродуктів та знезараження ґрунту. При пропусканні електричного струму через ґрунти одночасно відбуваються електроліз води в поровому просторі, електрофлотація, електрокоагуляція й електрохімічне окиснення. Ефективність окиснення фенолу – 70–92 %. Однак при цьому утворюється до 40 % продуктів неповного окиснен-

ня фенолу, щоправда, менш токсичних, ніж фенол. Ефективність знезараження – 95–99 %.

Японська фірма «ОБАЯСІ» розробила електрохімічну технологію очищення ґрунту території демонтованих хімічних підприємств для введення землі в господарський оборот [3]. Технологія забезпечує високий ступінь очищення від токсичних органічних речовин до 25 найменувань. Для очищення ділянки площею 15 м^2 потрібне оброблення постійним струмом напругою 50 В із загальною витратою електроенергії 5 кВт.

Технології електрокінетичного оброблення застосовують для очищення глинистих і суглинкових ґрунтів за повної чи неповної водонасиченості. У перенесенні забруднень у ґрунтах під дією постійного електричного поля основну роль відіграють процеси електроосмосу й електрофорезу. Електрокінетичні технології застосовують для очищення ґрунтів від важких металів, ціанідів, хлорорганіки, нафти й нафтопродуктів. Перевагою електрокінетичної технології є високий ступінь контролю й керування процесом очищення завдяки тому, що забруднення переміщуються вздовж силових ліній електричного поля, розподіл яких визначається розташуванням електродів, зі швидкістю, що залежить від напруженості поля. Вихідні концентрації екотоксикантів можуть бути знижені з 10–50 мг/кг до 1– 10 мг/кг.

Інший пристрій для очищення капілярно-пористого середовища (Патент RU 2100485) включає електроди – анод і катод, до яких підключене джерело постійного струму, місткість для очищаючої рідини, як яка використовується розчин нафтоокиснюючих мікроорганізмів. Пристрій може мати місткість для середовища, що очищається, в якому розташовуються горизонтально анод над катодом, виконані перфорованими, а колектор утворений днищем корпусу і розміщеним над ним катодом. Використання даного пристрою забезпечує ефективне очищення капілярно-пористого середовища, забрудненої середніми і легкими фракціями нафти.

Пристрій для очищення капілярно-пористого середовища, включає: введені в середовище, що очищається, електроди аноди і катод, до яких підключене джерело постійного струму, місткість для очищаючої рідини з розподільною системою, виведеною в зону очищення капілярно-пористого середовища, і колектор для збору рідини, що виділяється у катода. Колектор сполучений за допомогою магістралі з розподільною системою, виведеною в зону очищення капілярно-пористого середовища, при цьому місткість для очищаючої рідини міс-

тить розчин нафтоокиснюючих мікроорганізмів. Магістраль, що сполучає колектор для збору рідини, що виділяється у катода, з розподільною системою, виведеною в зону очищення, може містити фільтр. Електроди можуть бути виконані у вигляді горизонтальних перфорованих пластин, розміщених у відкритому зверху корпусі, анод розташований над катодом, катод розміщений над днищем корпусу, при цьому колектор для збору рідини, що виділяється у катода, утворений між катодом і днищем корпусу.

3.5 Перспективи використання біологічних методів очищення нафтових забруднень

Останнім часом у світовій практиці біологічний метод очищення нафтових забруднень, заснований на застосуванні мікроорганізмів деструкторів нафти і нафтопродуктів, стає пріоритетним при будь-яких кількостях і масштабах забруднення, як найбільш дешевий (не вимагає значних капітальних і експлуатаційних витрат, реагентів, утилізації сорбентів або фільтруючого матеріалу), ефективний спосіб очищення (дозволяє досягати високу ступінь очистки) і нешкідливий (не призводить до утворення вторинних відходів, як при сорбційному методі).

Технології біологічного знешкодження органічних екотоксикантів ґрунтуються на активації аборигенної мікрофлори чи внесенні в ґрунт певних культур мікроорганізмів, створенні оптимального середовища для розвитку мікроорганізмів. Відомий спосіб очистки підсланцевих стічних вод від нафтопродуктів шляхом введення в культуральну рідину нафтоокиснюючих мікроорганізмів у вигляді асоціації, яка складена з культур *Rhodococcus erythrolis* ВКПМ В-3078, *Rhodococcus luteus* ВКПМ В-3077 і *Micrococcus flavus* ВКПМ В-3079 для більш глибокого окиснення нафтопродуктів [41].

Найпростішими способами активації мікрофлори є механічні розпушування, оранка, дискування. Необхідною умовою розмноження мікроорганізмів є створення оптимального температурного діапазону. Для прискорення міграції мікроорганизмів в останні роки використовують електрокінетичну активацію біодеградації. Ультразвук також сприяє прискоренню біодеградації екотоксикантів.

Іншим поширеним способом біоактивації є аерація, чи продування, ґрунту повітрям. Ефективність біорозкладання летких вуглеводнів, дизельного палива та інших подібних забруднювачів становить 45–94%. Вартість оброблення ґрунту не перевищує 13–20 дол. США за 1 м^3.

Необхідною умовою біодеградації нафтових забруднень є внесення міне-

ральних добрив. Ідеальним для біорозкладання є середовище з нейтральною кислотністю. Для нейтралізації лужних ґрунтів вносять гіпс, для нейтралізації кислих ґрунтів – вапно.

Одним з методів, що забезпечують диспергування нафтових забруднень і поліпшують контакт із мікроорганізмами, є внесення поверхнево активних речовин (ПАР), що вимивають із ґрунтів нафтопродукти разом з водою. Поєднання застосування ПАР з унесенням1 мінеральних добрив прискорює біодеструкцію.

Внесення культур мікроорганізмів використовується тільки в разі аварійних забруднень чи за відсутності розвинутого природного біоценозу. Однак іноді відбувається виродження мікроорганізмів до досягнення необхідного рівня очищення, а також їх застосування може порушувати природні біоценози.

Технології біопоглинання використовують здатність бобових і трав поглинати і сприяти біодеградації нафти. З цією метою вирощують сорго, кормовий горох, люцерну, буркун, ячмінь і овес. Існує ймовірність зниження забруднення ґрунту завдяки життєдіяльності дощових черв'яків. Біотехнології мають ряд недоліків. Біодеструкція – досить повільний процес, крім того, внаслідок гниття біомаси виникає вторинне забруднення навколишнього середовища через виділення аміаку, сірководню. Виділяється також значна кількість вуглекислого газу, що викликає парниковий ефект, безповернено розсіюється теплова енергія.

Дослідження трансформації нафтопродуктів, що потрапили у ґрунт в результаті розливів або витоків в місцях зберігання або транспортування, дає можливість проаналізувати механізми самоочищення і відновлення ґрунтів, з метою розробки технічних та хімічних засобів інтенсифікації процесів природного очищення ґрунту. Такий шлях нейтралізації забруднення є пріоритетним, оскільки не суперечить природному функціонуванню екосистеми, а також не призводить до неочікуваних наслідків, пов'язаних з внесенням чужорідних речовин та застосуванням деструктивних методик. Знання стадій трансформації нафти і нафтопродуктів дозволяє також визначити давність забруднення і терміни відновлення ґрунтів, підвищити ефективність контролю за забрудненням середовища нафтопродуктами.

Дослідження, що проводяться багатьма авторами, дозволяють виділити загальні етапи трансформації нафтопродуктів [42]:

– фізико-хімічне і частково мікробіологічне руйнування аліфатичних вуглеводнів.

– мікробіологічне руйнування низькомолекулярних структур різних кла-

сів, новоутворення смолянистих речовин.

– трансформація високомолекулярних сполук - смол, асфальтенів, поліциклічних вуглеводнів.

Відповідно до етапів біодеградації відбувається регенерація біоценозів. Процеси йдуть різними темпами на різних ярусах екосистем. Значно повільніше, ніж мікрофлора і рослинний покрив, формується сапрофітний комплекс тварин. Повної зворотності процесу, як правило, не спостерігається. Найсильніший спалах мікробіологічної активності припадає на другий етап біодеградації нафтопродуктів. При подальшому зниженні чисельності всіх груп мікроорганізмів до контрольних значень, чисельність організмів, які окиснюють вуглеводні на довгий час залишається аномально високою.

На фоні загального зниження концентрації нафтопродукту у ґрунті, зниження вмісту його групових компонентів відбувається нерівномірно. Швидше за інші компоненти зменшується відносний і абсолютний вміст метаново-нафтенової фракції. Одночасно в нафті збільшується вміст смолянистих речовин, за рахунок зменшення частки інших компонентів і більш високої стійкості смол.

Дослідження зміни складу окремих компонентів нафтопродуктів в ході трансформації показали, що вже в перші три місяці помітні ознаки мікробіологічної дії на метанонафтенову фракцію. Спостереження також показують, що під час інкубації нафтопродуктів у ґрунті відбувається поступове зниження поліциклічних ароматичних вуглеводнів. Найбільш швидко знижується вміст вуглеводнів з меншою кількістю ядер в структурі: нафталіну, бензфлуоренів, фенантренів, хризенів.

Слід відмітити, що вивченню трансформації всієї системи сполук, що входять до складу нафтопродуктів, приділяється недостатньо уваги. Швидкість розкладання нафти за даними різних авторів розрізняється в п'ять і більше разів. Відновлення первинної продуктивності земель при активній рекультивації відбувалося в одних випадках протягом року, в інших - розтягується від декількох років до 12 і більше. Ці відмінності пояснюються різними ґрунтово-кліматичними умовами, в яких проводилися спостереження.

Очевидно, що розробити єдині рекомендації по захисту і рекультивації земель, порушених при транспортуванні, здобичі і переробці нафтопродуктів для всіх районів країни неможливо. Щоб зробити ці заходи найбільш ефективними, їх необхідно прив'язувати до ландшафтного районування території країни. Одержати такі дані можна шляхом постановки спеціальних експериментів

на природних моделях, які дозволять побудувати імітаційні математичні конструкції для прогнозування наслідків забруднення ґрунту нафтопродуктами і суміжних середовищ нафтопродуктами оцінки ефективності природних процесів самоочищення та планування засобів їх підсилення.

Для очищення поверхні водних об’єктів від нафтопродуктів також використовують біологічні методи очистки.

Тут намічаються, принаймні, три основні напрямки пошуків [43]. Перш за все, це очистка за допомогою рослин, котрі засвоюють деякі забруднювачі, що містяться у воді, в тому числі і вуглеводні. Застосування цього методу принципово можливе для біологічної нейтралізації нафтовмісних, наприклад, баластних вод в акваторіях портів.

Другий напрямок включає пошук, дослідження живих істот, здатних уловлювати і переробляти забруднювачі води, в першу чергу вуглеводні. В цьому плані найбільшою увагою біологів користуються молюски, і зокрема мідії. Вивчення процесів їх життєдіяльності показало, що молюски виконують велику роботу по фільтруванню води. Так, крупний молюск може пропустити через себе 70 л води за добу. Проблема полягає в тому, щоб знайти такі види молюсків та інших живих істот і цілеспрямовано їх використовувати для очищення води від забруднювачів. Одним з таких можливих молюсків-санітарів вважають дрейсену, котра мешкає в Московському морі.

Третій напрямок – пошук бактерій, які в умовах річки або моря могли б швидко розмножуватися на вуглеводнях, плаваючих у воді (і розчинених в них), і перероблювати їх у корисні або нейтральні для гідросфери речовини.

Список використаної літератури до розділу

1. Баширов В. В. Способы переработки нефтешламов / В. В. Баширов, Д. М. Бриль, В. М. Фердман и др. // Защита от коррозии и охрана окружающей среды. – 1994. – № 10. – С.7-15.

2. Зубрев Н. И. Теория и практика переработки отходов на железнодорожном транспорте: учеб. пособие: в 2 ч. – М.: ФГБОУ «Учебнометодический центр по образованию на железнодорожном транспорте», 2012. Ч. 2. – 266 с.

3. Баженов В. А. Інженерна екологія: Підручник з теорії і практики сталого розвитку / В. А. Баженов, В. М. Ісаєнко, Ю. М. Саталкін та ін. – К.: Книжне видавництво НАУ, 2006. – 492 с.

4. Гронь В. А. Проблема образования, переработки и утилизации нефтешламов / В. А. Гронь, В. В. Коростовенко, С. Г. Шахрай и др.// Успехи современного естествознания. – 2013. – №9. – С. 159-162.

5. Карпов А. В. Превентивная технология загрязнения земель, основанная на переработке нефтешламов с получением инертного грунта / А. В. Карпов, О. А. Макаров, Г. К. Лобачева и др. // Вестник Волгогр. гос. архит.-строит. ун-та. Сер.: Стр-во и архит. – 2012. – № 28. – С. 325–331.

6. Смыков В. В. О проблеме утилизации нефтесодержащих отходов / В. В. Смыков, Ю. В. Смыков, А. И. Ториков // Нефтяное хозяйство. – 2005. – №3. – С. 30-33.

7. Сафонов В. С. Разработка основ комплексного использования отходов нефтепереработки и нефтехимии в производстве керамзита / В. С. Сафонов, Н. Е. Чернышова, Е. К. Цирулина и др. // Химическая промышленность. – 1994. – № 7. – с. 20-24.

8. Минигазимов Н. С., Расветалов В. А., Зайнуллин Х. Н. Утилизация и обезвреживание нефтесодержащих отходов. – Уфа: "Экология", 1999. – 299 с.

9. Печеный Б. П. Поучение битумов на основе нефтеотходов / Б. П. Печеный, А. М. Соловьев и др.// Химия и технология получения топлив и масел. – 1987. – №11. – С.45-47.

10. Пат. 2058348 РФ, МКИ C08L 95/00, CO8K 7/00, 11/00. Композиция для кровельных и гидроизоляционных мастик и листовых рулонных кровельных и гидроизоляционных материалов. 20.04.1996.

11. Пат. 2126773 РФ, МКИ CO2F 11/00. Способ обезвреживания нефтесодержащих оходов. 27.02.1999.

12. Агзамов Ф. А. Долговечность тампонажного камня в коррозионных середах / Ф. А. Агзамов, Б. С. Измухамбетов. – СПб.: Недра, 2005. – 318 с.

13. Король В. В., Позднышев Г. Н., Манырин В. Н. Утилизация отходов бурения скважин. Экология и промышленность России. – 2005. – №1.– С. 40-42.

14. Пат. 2114086 РФ, МКИ CO4B 33/00. Сырьевая смесь для изготовления кирпича. 27.06.1998.

15. Пат. 2112758 РФ, МКИ CO4B 14/12. Способ получения керамзита 10.06.1998.

16. Пат. 2049750 РФ, МКИ СЩ4В 14/12. Сырьевая смесь для производства легкого заполнителя 10.12.1995.

17. Разработка основ комплексного использования отходов нефтепере-

работки и нефтехимий в производстве керамзита / В. С. Сафонов, И. С. Чернышева, Е. К. Цирулина и др// Химическая промышленность. – 1994. – Вып. 7. – С. 444-448.

18. Варфоломеев Д. Ф. Использование застаревших нефтешламов в качестве керамзита / Д. Ф. Варфоломеев, Р. Н. Гимаева, П. П. Ольхов и др// Нефтепереработка и нефтехимия. – 1988. – Вып. 1. – С. 7-9.

19. Долгов М. И. Пути квалифицированного использования нефтешлама на ПО «Салаватнефтеоргсинтез»/ М. И. Долгов, З. В. Смирнова, Т. А. Богданов // Нефтепереработка и нефтехимия. – М.: ЦНИИТ нефтехимия, 1989. – Вып. 12. – С.8-13.

20. Яманина Н. С. Утилизация отходов машиностроительных и нефтеперерабатывающих предприятий/ Н. С. Яманина, Е. А. Фролова, О. П. Филиппова и др.// Экология и промышленность России. – 2001. – № 10. – С. 13-15.

21. Мамедова О. О. Разработка очистных сооружений окрасочного производства машиностроительного предприятия на примере ОАО «Турбоатом» / О. О. Мамедова, А. В. Шестопалов // Актуальные проблемы инженерных наук в области промышленности, экологии и охраны водных ресурсов: сб. научн. тр. II Междунар. научн.-практ. конф. – Пенза: ПГУАС, 2013. – С. 194-197.

22. Беспамятнов, Г. П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде / Г. П. Беспамятнов, Ю. А. Кротов – Л.: Химия, 1985. – 528 с.

23. Панин В.Ф. Экология для инженера / В.Ф. Панин, А.И. Сечин, В.Д. Федосова. – М.: Издательский дом «Ноосфера», 2001.

24. Родионов А. И. Технологические процессы экологической безопасности / А. И. Родионов, В. Н. Клушин, В. Г. Систер. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2000. – 800 с.

25. Ильичев В. Ю. Основы проектирования экобиозащитных систем / В. Ю. Ильичев, А. С. Гринин. – М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2002.

26. Зиганшин, М. Г. Проектирование аппаратов пылегазоочистки / М. Г. Зиганшин, А. А. Колесник, В. Н. Посохин – М.: Экспресс –3М, 1998 – 505 с.

27. Стахов Е. А. Очистка нефтесодержащих сточных вод / Е. А. Стахов. – Ленинград: Изд-во "Недра", 1983. – 263 с.

28. Захаров С. Л. Очистка сточных вод нефтебаз / С. Л. Захаров // Экология и промышленность России. – 2002. – №1. – С. 35-37.

29. Родионов А. И. Техника защиты окружающей среды. Учебник для

вузов / А. И. Родионов, В. П. Клушин, И. С. Торочешников. – М.: Химия, 1989.

30. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов / Я. А. Карелин, И. А. Попова, Л. А. Евсеева и др. – М.: Стройиздат, 1982.

31. Гудков А. Г. Механическая очистка сточных вод: Учебное пособие / А. Г. Гудков. – Вологда: ВоГТУ, 2003. – 152 с.

32. Стахов Е. А. Очистка нефтесодержащих сточных вод / Е. А. Стахов. – Ленинград: Изд-во "Недра" – 1983. – 263с.

33. Каменщиков Ф. А. Нефтяные сорбенты / Ф. А. Каменщиков, Е. И. Богомольний. – Москва-Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика". – 2005. – 268 с.

34. А.с. СРСР, № 998645. МКИ^4 Е02В15/04. Опубл. в бюл. № 7, 1983.

35. Патент ФРН № 2536807. МКИ^4 С09К3/32, 1977.

36. Безрудько О. В. Обзор информ. Нефт. Промышленность / О. В. Безрудько, К. А. Забела, А. А. Крупа // Сер.: Транспорт и хранение нефти и нефтепродуктов. – М.: ВНИИОЭНГ, 1985. – Вып. 5 (63). – 53 с.

37. Мерц Р. Х. Плавающий углеродистый адсорбент для поглощения пленки нефтепродуктов на воде / Р. Х. Мерц, К. Ф. Косыгина, В. Б. Боксер // Химия и технология воды. – 1998. – Т. 20. – № 3. – С. 301-304.

38. Дьомкін А. В. Вступ до екологічної політики / А. В. Дьомкін. – К.: Тандем, 2000. – 194 с.

39. Джигирей В. С. Екологія та охорона навколишнього природного середовища: Навч. посіб./ В. С. Джигирей– К.: Т-во "Знання", КОО, 2002. – 203 с.

40. Буртная И. А. Мембранная технология очистки воды от нефтепродуктов / И. А. Буртная, Н. В. Шафаренко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – 6/8 (54).– с. 50-52.

41. А.с. СССР № 1493666 А1 Способ очистки подсланцевых сточных вод от нефтепродуктов., заявка № 4280617/31-13, заявлено 09.07.87, опубл. 15.07.89, бюл. № 26, МКИ^4: C12N1/20, C02F3/34,

42. Радомська М. М. Природна трансформація нафтопродуктів у грунті як фактор нейтралізації його забруднення / М. М. Радомська // Екологічна безпека держави: Матеріали Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів. – К.: НАУ, 2008. – С. 5-6.

43. Франчук Г. М. Урбоекологія і техноекологія: навчально-методичний посібник / Г. М. Франчук, В. М. Ісаєнко, О. І. Запорожець. – К.: НАУ, 2007 – 200 с.

РОЗДІЛ 4. БІОЛОГІЧНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД НАФТОПРОДУКТІВ

4.1. Ефективність біологічного методу очищення нафтовмісних стічних вод

Біологічний метод знешкодження нафти і нафтопродуктів є найбільш екологічно чистим і безпечним, оскільки він дозволяє перетворювати забруднюючі речовини в нешкідливі проміжні продукти без додаткового забруднення навколишнього середовища. Проте галузь його застосування обмежується конкретними умовами застосування: діапазоном активності біопрепаратів, температурою, кислотністю, аеробними умовами. Він (базується на мікробіологічному розкладанні нафти за допомогою нафтоокиснюючих бактерій): при температурі менше 10 °С бактерії практично «не працюють», оптимальна температура для них – 20-30 °С. Переваги біологічного методу – можливість видаляти різноманітні органічні сполуки, в тому числі токсичні, відносно невисока експлуатаційна вартість, проте до недоліків слід віднести високі капітальні затрати, необхідність суворого дотримання технологічного режиму очищення, токсична дія на мікроорганізми деяких органічних сполук [1]. Процес біологічного очищення стічних вод від нафти і нафтопродуктів (вуглеводнів) заснований на здатності мікроорганізмів використовувати їх для живлення в процесі життєдіяльності. Окиснення вуглеводнів відбувається таким чином [2]:

$$\begin{aligned} &CH_3(CH_2)_nCH_3 \rightarrow CH_3(CH_2)_nCH_2OH \rightarrow CH_3(CH_2)_nCH_2O \rightarrow \\ &\rightarrow \beta - окиснення \rightarrow Ацетіл - КоА \rightarrow ЦТК \rightarrow CO_2 + H_2O \end{aligned} \quad (4.1)$$

Розрізняють три типу розриву ароматичного кільця. За першим типом кільце розривається між двома сусідніми гідроксильованими атомами вуглецю. За цим шляхом розпадаються фенол, бензойна кислота, нафталін, фенантрен, антрацен і ін.

Другий шлях розриву – це розрив зв'язку між гідроксильованим і негідроксильованим вуглецевими атомами.

Третій шлях характеризується розривом кільця між гідроксильованим атомом вуглецю і атомом вуглецю, до якого приєднана карбоксильна або інша група.

Біорозкладання здійснюється в основному аеробною мікрофлорою, що використовує для свого розвитку енергію окиснення складених компонентів нафти. Вирішальне значення в процесі мають мікроорганізми, що здійснюють внутріклітинне окиснення вуглеводнів. Отже, для прискорення біодеградації нафти необхідно створити оптимальні для окиснення вуглеводнів умови мікрофлорі, як аборигенній, так і в культурі, що спеціально вноситься.

Біотрансформацію вуглеводнів проводять в спорудах біологічного очищення, які можна умовно розділити на два види:

– з очищенням в умовах, близьких до природних;

– з очищенням в штучно створених умовах.

До першого виду відносяться поля фільтрації і зрошування (земельні ділянки, в яких очищення відбувається за рахунок фільтрації через шар грунту), а також біологічні ставки (неглибокі водоймища, в яких відбувається очищення, засноване на самоочищенні водоймищ). Ступінь очищення в таких спорудах досить низька із-за коливань температури, і недостатньої насиченості стічних вод киснем. Дослідженнями встановлено, що повне окиснення вуглеводнів в біологічних ставках з природною аерацією відбувається за 80 діб, а з штучною за 17 діб.

Другий вид складають такі споруди, як: біофільтри, біореактори, біоскрубери, біосорбери, аеротенки, інші пристрої засновані на біологічних методах очищення.

Біологічне розкладання нафти і нафтових відходів під дією мікроорганізмів в природних умовах відбувається дуже повільно, часто сторіччями. Тому інтенсифікація природних процесів біологічного розкладання нафтопродуктів шляхом культивування різних видів мікроорганізмів, споживаючих нафту для свого живлення, є в даний час найбільш перспективним методом очищення.

У деструктивних процесах мікроорганізми за один акт дії засвоюють як мінімум одну CH_2-, CH- або CH_3- групи. Ненасичені вуглеводні спочатку окиснюються до кетону і вторинних спиртів з різним положенням функціональної групи в алкільному ланцюзі з подальшим утворенням кислот. Аліфатичні, нафтенові і ароматичні кислоти є одними з кінцевих продуктів мікробіологічної де-

струкції, що веде до утворення гумінових кислот, живильних компонентів, як для наземних, так і для водних вищих і нижчих рослин.

Таким чином, розкладання вуглеводнів відбувається багатоступінчато з різним напрямом деструкції і соокиснення, яке здійснюється мікроорганізмами з неоднаковим метаболізмом при утворенні ряду проміжних продуктів.

На сьогодні відома безліч видів мікроорганізмів, деструкцій нафтопродуктів, причому кожний з них проявляє вузьку специфічність до певного класу вуглеводнів.

Звідси витікає, що на ефективність і швидкість деструкції нафти і нафтопродуктів впливають склад і види мікроорганізмів, з якими вони контактують [3].

Ступінь окиснення нафтопродуктів максимальний за участю більшої кількості змішаних видів нафтоокиснюючих бактерій, що відносяться до родів: Pseudomonas, Acetobacterium, Corinebacterium, Micrococcus, Rhodococcus, Brevibacterium, Bacillus, Nocardia, Sarcina [4]. Провівши власні дослідження [5-7], було виявлено, що у присутності трьох культур ступінь окиснення збільшується, а в середовищі з однією культурою вона мінімальна. Було виявлено, що при початковій кількості нафтопродуктів в досліджуваному середовищі в кількості 0,04 г/дм^3, в середовищі з полікультурою окиснювалося 0,037 г/дм^3, а в середовищі з однією культурою всього лише 0,017 г/дм^3 (рис. 4.1). Вища ефективність застосування консорціуму культур пояснюється дією різнотипних ферментів, які виділяють мікроорганізми для підвищення біодоступності та окиснення субстрату.

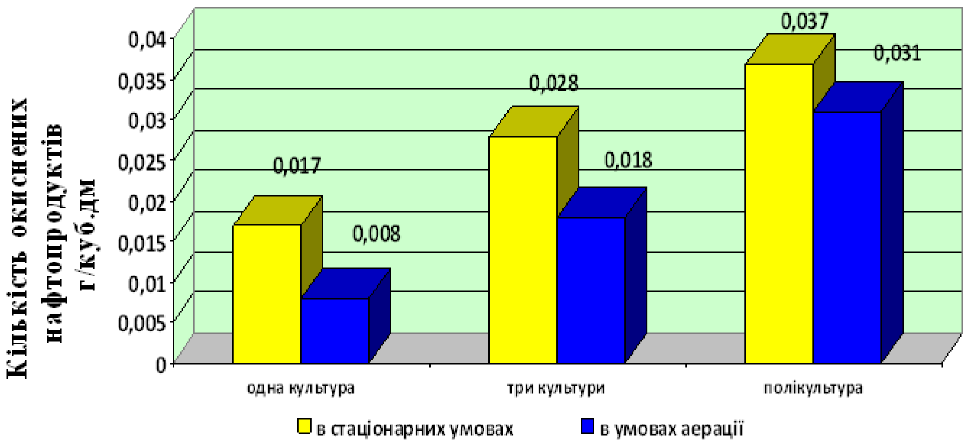


Рис. 4.1. Ефективність деструкції нафти співтовариствами нафтоокиснюючих мікроорганізмів

Проводилися роботи із створення оптимального комплексу мікроорганізмів, в результаті життєдіяльності яких відбувається мінералізація вуглеводнів масловміщуючих стоків, а також вивчення процесу трансформації складного вуглеводневого субстрату мікроорганізмами і визначення оптимальних параметрів біологічної деструкції цього виду забруднюючих речовин [8].

Для отримання культур мікроорганізмів-деструкторів вуглеводнів нафти використовували метод накопичувальних культур. Їх виділяли з проб змащувально-охолоджуючих емульсій (ЗОЕ) після закінчення терміну експлуатації останніх: з грунту, забрудненого маслами і мазутом; із стінок трубопроводів і місткостей, що багато років контактують з масловміщуючими стоками.

Встановлено, що в прокатних емульсіях, що були в експлуатації тривалий час, міститься 15 – 80 г/дм^3 вільних і емульгованих масел, причому кількість парафінових вуглеводнів зменшується в 8 разів порівняно з свіжоприготованими ЗОЕ, ароматичних – в 1,5. У два – три рази підвищується кількість нафтенових вуглеводнів і смолоподібних речовин. Дослідження показали, що всі інгредієнти стоків, що вивчаюлися, в тій чи іншій мірі розкладаються бактеріями і мікроміцетамі, які використовують їх як джерело живлення. Тривалішій деструкції піддавалися поліциклічні ароматичні вуглеводні і нафтени. Слабка деструкція смолообразних речовин багатьма вивченими мікроорганізмами пояснюється складністю і різноманітністю їх хімічної будови.

Проведені дослідження показали, що суміш культур мікроорганізмів з різним метаболізмом інтенсивніше і повно розкладає субстрати складного хімічного складу, чим окремі чисті культури. Це цілком узгоджується і з одержаними даними (табл. 4.2). Різноманітність хімічної структури вуглеводневих відходів ЗОЕ і масел вимагає використання багатьох мікроорганізмів для їх деструкції, що узгоджується з літературними данними [9].

Швидкість розкладання вуглеводнів мікроорганізмами залежить також від фізичних параметрів навколишнього середовища. До таких параметрів в першу чергу відноситься температура середовища, яке служить визначальним чинником в кінетиці біохімічного розкладання органічних речовин. Встановлено, що оптимальна температура середовища для зростання і розвитку мікроорганізмів складає 23°С-32°С (рис. 4.2). Відхилення від цієї температури, як у бік зменшення, так і у бік збільшення уповільнює процес деструкції. Ймовірно, це пов'язано з тим, що дана група окиснюючих вуглеводні мікроорганізмів є мезофільною і вказані температурні умови для них є найбільш оптимальними. Слід

також врахувати, що при підвищенні температури розчинність кисню у воді знижується, що негативно позначається на зростанні і розвитку даної групи бактерій.

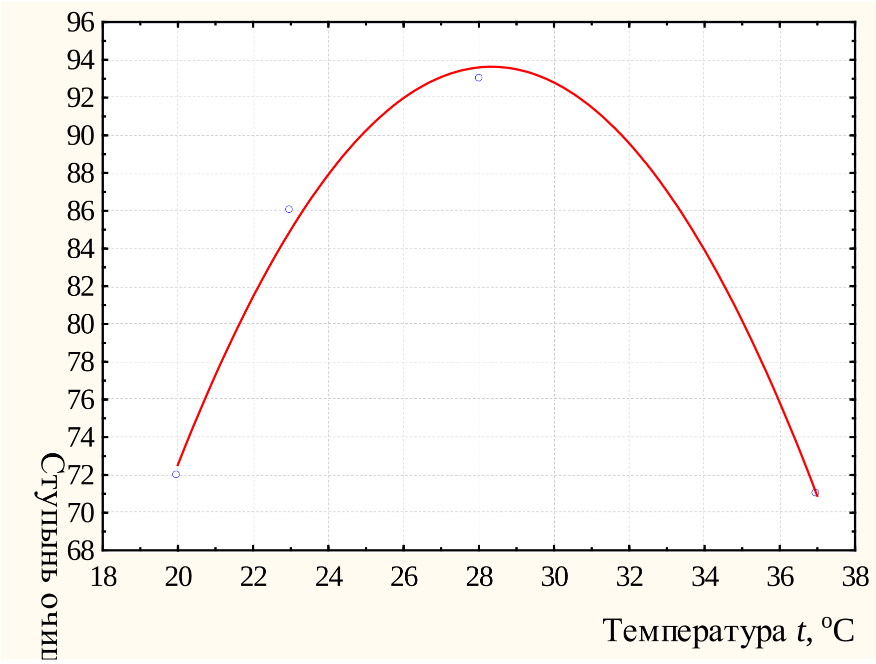


Рис. 4.2. Ефективність деструкції нафти співтовариствами нафтоокиснюючих мікроорганізмів в стаціонарних умовах при різних температурах.

Аналіз експериментальних даних, наведених на рис. 4.2, дозволив одержати залежність ступеня очищення від температури процесу, яка може бути виражена квадратичним рівнянням:

$$\eta = -149{,}9828 + 17{,}191 \cdot t - 0{,}3033 \cdot t^2, \qquad (4.2)$$

де η – ступінь очищення, %;

t – температура біохімічної деструкції, °С.

Необхідно відзначити, що так само одним з ключових чинників в процесах мікробіологічного розкладання є вміст кисню. Одержані нами в ході досліджень дані свідчать про те, що процес аерації прискорює зростання чисельності мікроорганізмів, що відображається на ефективності деструкції нафтопродуктів (рис. 4.3.). При цьому зафіксовано збільшення ступеня окиснення товарної нафти до 91%.

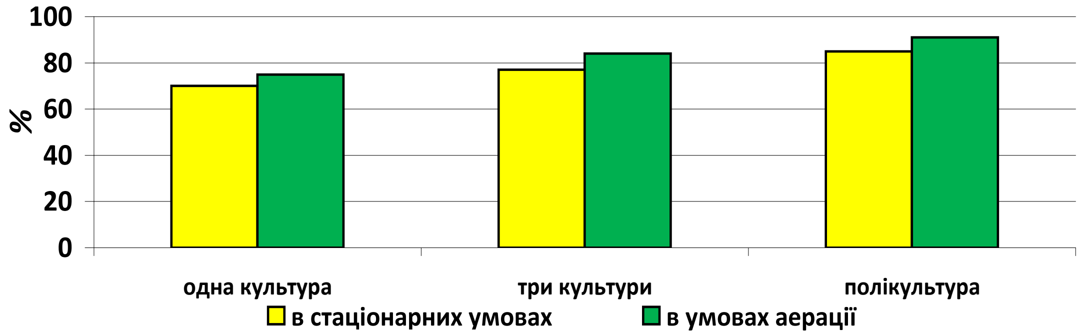


Рис. 4.3 Ефективність деструкції нафти співтовариствами нафтоокиснюючих мікроорганізмів в стаціонарних умовах і в умовах періодичної аерації

Ще одним чинником, що впливає на швидкість розкладання нафти, є солоність води. Розпад нафти і нафтопродуктів в менш солоних водах протікає активніше. Із збільшенням активної реакції середовища швидкість руйнування нафтопродуктів зростає. Оскільки діапазон змін pH в морі коливається в межах 2 одиниць, то ефект зміни періоду напіврозпаду нафти в морі залежно від зміни pH в 25 разів менше, ніж від коливань температури, і в три рази менше, ніж від коливань солоності [10].

Вивчення впливу значень pH середовища на зростання мікроорганізмів показало, що оптимальним значенням pH є інтервал від 6 до 8 [9].

Забезпеченість біогенними елементами – важливий чинник, що визначає інтенсивність розкладання нафти і нафтопродуктів. При варіюванні біогенних елементів, що додаються в стічну воду, було виявлено, що оптимальне співвідношення $БСК_{повн}$:N:P для окиснення вуглеводнів мікроорганізмами складає 100:5:1 (рис. 4.4). Величина $БСК_{повн}$ дорівнює 421 мг/дм^3, що відповідає концентрації нафтопродуктів 3,5 мг/дм^3.

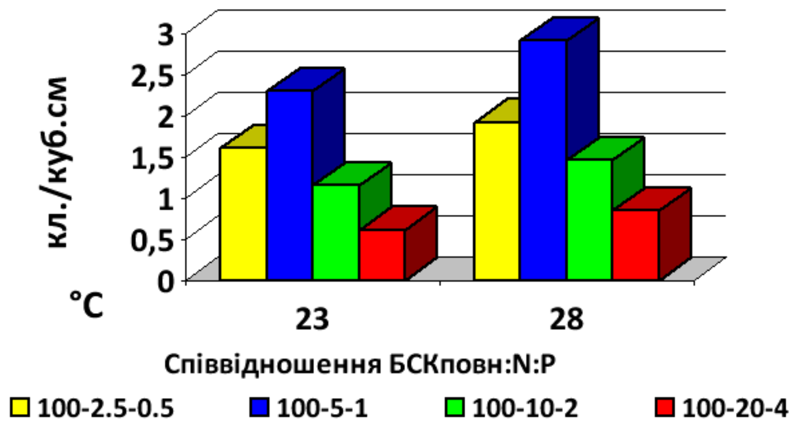


Рис. 4.4. Число клітин мікроорганізмів при концентрації нафти 20 мг/м^3.

При зміні співвідношення у бік збільшення біогенів спостерігалося пригноблення зростання популяції мікроорганізмів за рахунок утворення токсичних з'єднань і накопичення нітратів, що призводило до зниження чисельності нафтоокиснюючих бактерій до 10,7 млн. кл./см^3 (табл.2.3).

Таблиця 4.3 – Умови вирощування аборигенних форм окиснюючих вуглеводні мікроорганізмів в нафті

Концентрація нафти, мг/дм^3	Співвідношення $БСК_{повн}$:N:P	Щільність суспензії мікроорганізмів		Число клітин, кл./см^3	
		температура культивування, ^{O}C			
		23	28	23	28
10	100:2,5	0,17	0,2	$1{,}3\cdot10^8$	$1{,}53\cdot10^8$
	100:5:1	0,24	0,27	$1{,}83\cdot10^8$	$2{,}07\cdot10^8$
	100:10:2	0,13	0,18	$9{,}97\cdot10^7$	$1{,}38\cdot10^8$
	100:20:4	0,08	0,12	$6{,}1\cdot10^7$	$9{,}2\cdot10^7$
20	100:2,5	0,21	0,25	$1{,}61\cdot10^8$	$1{,}92\cdot10^8$
	100:5:1	0,3	0,38	$2{,}3\cdot10^8$	$2{,}91\cdot10^8$
	100:10:2	0,15	0,19	$1{,}15\cdot10^8$	$1{,}46\cdot10^8$
	100:20:4	0,08	0,11	$6{,}1\cdot10^7$	$8{,}4\cdot10^7$
40	100:2,5	0,16	0,19	$1{,}23\cdot10^8$	$1{,}46\cdot10^8$
	100:5:1	0,18	0,23	$1{,}38\cdot10^8$	$1{,}76\cdot10^8$
	100:10:2	0,12	0,16	$9{,}2\cdot10^7$	$1{,}23\cdot10^8$
	100:20:4	0,06	0,1	$4{,}6\cdot10^7$	$7{,}6\cdot10^7$

Споживання джерела азоту і фосфору на одиницю нафтопродукту залежить як від якісного складу вуглеводневого забруднювача, так і від його концентрації в середовищі. Беручи до уваги цей факт, можна цілеспрямовано оптимізувати процес очищення, повністю задовольняючи потреби у вмісті в середовищі компонентів азотно-фосфорного живлення, і не допускати накопичення надлишків добрив в навколишньому середовищі.

Ефективність біоокиснення нафти і її похідних залежить від концентрації вуглеводнів в стічній воді, а також від кількості індукуючих з'єднань, необхідних для інтенсифікації біодеградації вуглеводнів, що містяться в стічній рідині. За експериментальними даними було встановлено, що максимальне біоокиснення вуглеводнів стоку досягається при початковій концентрації 20 мг/дм^3, кі-

лькості індукуючих з'єднань $35\cdot10^{-6}$ М, температурі – 28°C і складає 86 %.

Наприклад, при збагаченні стоку, що очищається, мінеральними солями спостерігалося значне підвищення метаболічного коефіцієнта. Оптимальні значення концентрацій цих солей (зокрема K_2HPO_4 та $NH_4(NO_3)_2$) визначені експериментально і складає 0,3 г/дм^3. Деструкція нафтової фракції при початковій концентрації 5 г/дм^3 складає 94 – 96 %, при концентрації 10 г/дм^3 – 90 % [2].

Швидкість розкладання нафти знаходиться в прямій залежності від чисельності мікроорганізмів. Експериментально встановлено, що максимальна кількість мікроорганізмів спостерігається на 4-у годину після початку культивування, що складає за оптичною щільністю 0,45 відповідної чисельності бактерій $3{,}45\cdot10^8$ кл/см^3 (рис. 4.5). Це пов'язано з адаптацією мікроорганізмів до субстрата і початком його розкладання. Залежність оптичної щільності D від часу біодеградації t за експериментальними даними описується рівнянням:

$$D = -0{,}1456 + 0{,}2138\cdot t - 0{,}0189\cdot t^2. \quad (4.3)$$

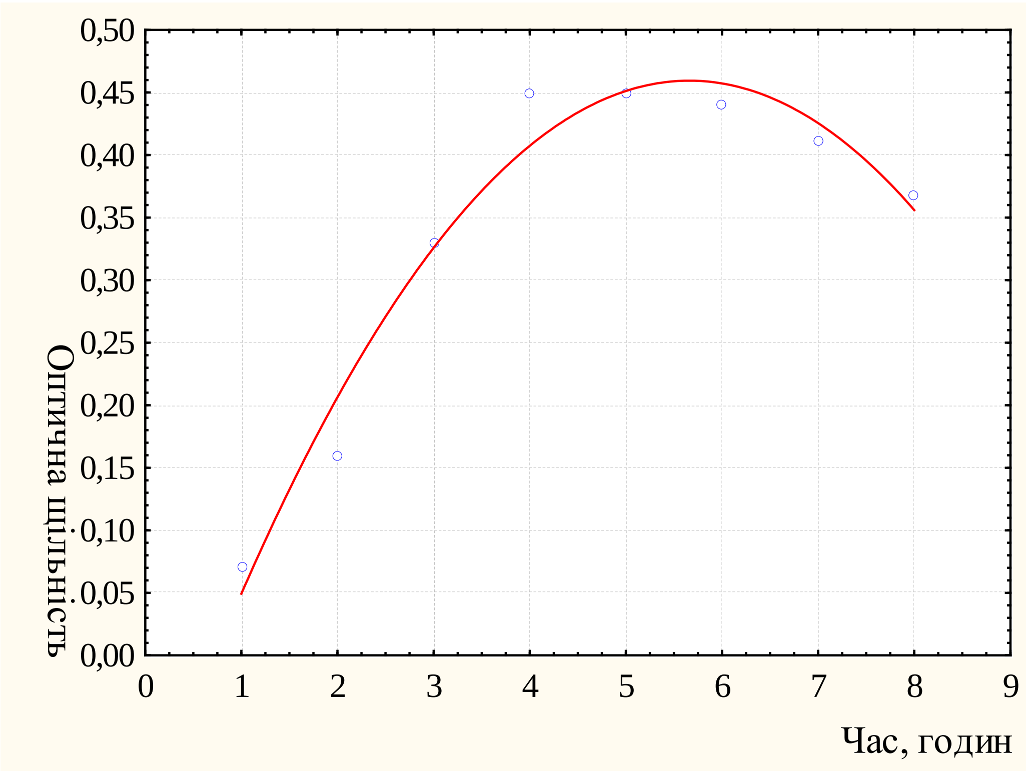


Рис. 4.5. Динаміка зростання чисельності мікроорганізмів

Застосування індукуючих з'єднань в різних концентраціях від $17{,}5\cdot10^{-6}$ М до $150\cdot10^{-6}$ М відображається на ступені окиснення нафти і чисельності мікроорганізмів, оптимальною при цьому є $35\cdot10^{-6}$ М, що підвищує чисельність кліток

до 3,45·10^8 кл./$см^3$ і ступінь очищення 86 % (табл. 4.4).

Таблиця 4.4 – Параметри і умови вирощування аборигенних форм окиснюючих мікроорганізмів

Умови	Індукуючі з'єднання	Оптична щільність суспензії мікроорганізмів	Число клітин, кл/$см^3$	Ефективність очищення, %
нафта, 20 мг/$дм^3$ співвідношення $БСК_{повн}$:N:P 100:5:1 температура 28 °C	17,5·10^{-6}М	0,131	9,97·10^7	63
	35·10^{-6}М	0,452	3,45·10^8	86
	70·10^{-6}М	0,411	3,14·10^8	72
	150·10^{-6}М	0,123	9,2·10^7	59

Регулювання концентрації біогенних елементів, індукуючих з'єднань, підтримка реакції середовища і температури в потрібному діапазоні позитивно відображаються не тільки на розвитку мікроорганізмів, але і на їх біохімічній активності з очищеня води від нафти і нафтопродуктів.

В ході проведених досліджень було виявлено, що ефективність біологічного очищення підвищується при іммобілізації (фіксації) мікрофлори на непористих інертних носіях. При цьому ефективність очищення по $БСК_{повн.}$ зросла на 38 %. Це пояснюється тем, фіксація кліток мікроорганізмів обумовлює кращу захищеність кліток від дії негативних чинників, створює високу концентрацію кліток в реакторі [11]. Закріплення сприяє міцній фіксації клітинної маси мікроорганізмів-деструкторів. Крім того, іммобілізовані мікроорганізми у багатьох випадках менш чутливі до токсичних субстратів [12].

Іммобілізовані клітини залишаються в реакторі при безперервному проходженні рідкої фази, що дозволяє контролювати швидкість росту кліток незалежно від витрати. Можна легко проводити безперервний процес навіть з клітинами, що не ростуть, що неможливо у разі вільно завислих кліток.

В якості носіїв для іммобілізації мікроорганізмів можна використовувати гранули пінополістиролу, пенополіпропілену, полівінілхлориду і поліетилену, які є відходами різних виробництв.

Було встановлено, що на ефективність адсорбції мікроорганізмів на непо-

ристих носіях впливає краєвий кут змочування і шорсткість поверхні [9]. Із збільшенням коефіцієнтів шорсткості і ступеня гідрофобності матеріалів істотно зростає ефективність закріплення. На підставі обробки результатів досліджень одержана залежність, що дозволяє оцінити ефективність адсорбції нафто окиснюючої мікрофлори на непористих носіях:

$$\psi = 0{,}46 \cdot \ln k_{\text{шор}} + 0{,}2733 \cdot \ln\theta, \qquad (4.4)$$

де ψ – ефективності закріплення мікрофлори, мг/см^2;

$k_{\text{шор}}$ – коефіцієнт шорсткості,

θ – значення краєвого кута змочування, градус.

На підставі статистичної обробки результатів дослідження була виявлена кореляція між ефективністю закріплення мікрофлори і ступенем деструкції органічних забруднюючих речовин (за БСК$_{\text{повн.}}$):

$$\Delta E\phi = C_1 \cdot \ln \psi - C_2 \qquad (4.6)$$

де $\Delta E\phi$ – підвищення ефективності очищення за БСК$_{\text{повн.}}$, в % відносно контролю;

C_1 і C_2 – емпіричні коефіцієнти, залежні від зовнішніх умов (температура рідини, ефективність аерації, ступінь перемішування, наявність інгібіторів).

Однією з проблем при використанні біофільтрів є обростання його надмірною біомасою. Це призводить до зниження ефективності роботи біофільтра і зниження терміну його служби. Дану проблему можна вирішити шляхом використання в апараті рухомого завантаження. Провівши експеримент на лабораторній установці з таким завантаженням у вигляді гранул розміром 15-20 мм, було виявлено, що мікрофлора достатньо ефективно закріплюється на гранулах, але при цьому не відбувається утворення надмірної біомаси, яка може забити біофільтр.

У зв'язку з цим, пропонується наступна конструкцію біофільтра, представленою на рис. 4.6 [13]. У циліндровому барабані *1* розташовані двоє опорно-розподільних грат *2*, з отворами круглої форми для насадочних тіл у вигляді кулі *3*, відстань між центрами сусідніх отворів більше двох радіусів елементу рухомої насадки. В якості насадки можна використовувати гранули з пінополістиролу, пенополіпропілену або поліетилену, якими біофільтр за-

повнюється на 50-80 %. Вода, що містить нафтові забруднення подається зверху через розбризкуючий пристрій *4*. У воду за допомогою дозуючого пристрою *5* подаються біогени (азот у вигляді сульфату амонію, фосфор у вигляді суперфосфату).

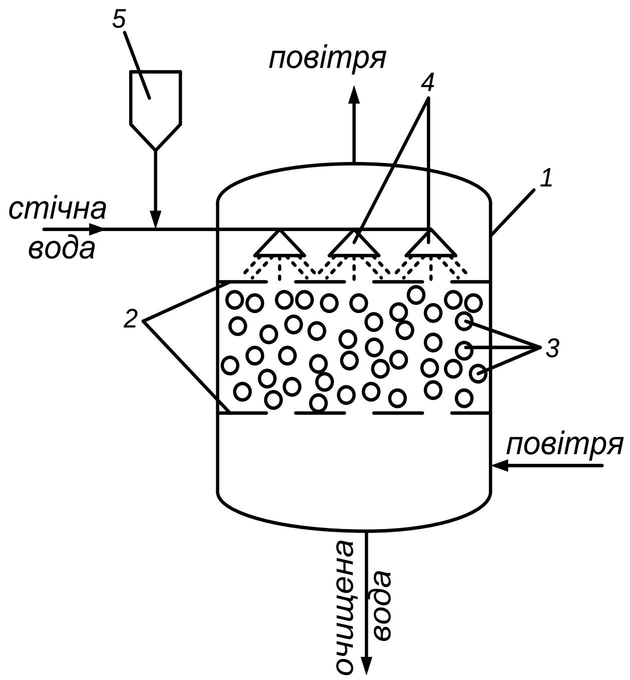


Рис. 4.6. Конструкція біофільтра для очищення нафтовміщуючих стічних вод

У нижню частину біофільтра подається повітря із швидкістю 4-5 м/с, що забезпечує інтенсивне перемішування гранул, які знаходяться в псевдозрідженому стані. Оскільки в біофільтрі відбувається постійне перемішування гранул завантаження, то забезпечується самоочищення біофільтра від надмірної біомаси, яка йде з фільтру з очищеною водою, і прямує у відстійник, де відбувається її відділення від очищеної води. Крім того подача повітря необхідна для підтримки життєдіяльності аеробних мікроорганізмів, оскільки в процесі окиснення їм необхідний певний вміст розчиненого кисню.

Для ефективного біохімічного окиснення нафтопродуктів, температура в біофільтрі повинна складати біля 25-28 °С. Пропускна спроможність біофільтра до 1000 $м^3$/сутки, при БСК не більш ніж 200 мг/л. Застосування розробленого біофільтра дозволяє провести очищення стічних вод до нешкідливих продуктів, тобто CO_2 і H_2O. Ефективності очищення за органічними сполуками в даному біофільтрі складає до 85 %, що робить його перспективним для очищення або доочистки нафтовміщуючих стічних вод.

До основних переваг біофільтра запропонованої конструкції відносяться достатня висока ефективність очищення, економічність, простота і надійність обслуговування, а також можливість використання в якості насадочних тіла відходів виробництва, утилізація яких також є екологічною проблемою.

Таким чином, аналіз даних експериментальних досліджень ефективності біологічного очищення нафтовміщуючих стоків, а також попередні розрахунки конструкції апарату дозволяють стверджувати про перспективність і економічну доцільність промислового застосування запропонованого біофільтра. Розробка дослідного зразка біофільтра з рухомим завантаженням і його випробування в промислових умовах при різних режимах є метою наших подальших досліджень.

4.2. Застосування вищих рослин для очищення нафтовмісних стічних вод

В основу технології покладені природні процеси самоочищення, властиві водним та новколоводним екосистемам. Принцип технології «біоплато» полягає у використання вищих водних рослин (ВВР). Біоплато – це інженерна споруда, яка використовується для очистки і доочистки господарськопобутових, виробничих стічних вод та забрудненого поверхневого стоку, яка не вимагає (або майже не вимагає) затрат електроенергії та використання хімічних реагентів при незначному експлуатаційному обслуговуванні [14].

До факторів, які найбільше впливають на ефективність очистки, відносяться: температура води та повітря, pH та Eh середовища, період року, гідравлічне навантаження на споруди, аерація; початкова концентрація забруднюючих речовин води, що подається на очистку; наявність розвинених ефективних поверхонь як субстрату прикріплення для різноманітних водних організмів – бактерій, вактиномісцетів, грибів, простіших та одноклітинних водоростей, ракоподібних, червів, комах та мшанок.

Вищі водні рослини, такі як комиш, очерет, рогоз, володіють здатністю видаляти з води забруднюючі речовини: біогенні елементи (азот, фосфор, калій, кальцій, магній, марганець, сірку), важкі метали (кадмій, мідь, свинець, цинк), феноли, сульфати, нафтопродукти, синтетичні поверхневоактивні речовини (СПАР), і поліпшити такі показники органічного забруднення середовища, як біологічне споживання кисню (БСК) і хімічне споживання кисню (ХСК).

Водні рослини в водоймах виконують наступні основні функції [15]:

- фільтраційну (сприяють осіданню завислих речовин);

- поглинальну (поглинання біогенних елементів і деяких органічних речовин);
- накопичувану (здатність нагромаджувати деякі метали і важко розкладаючі органічні речовини);
- окиснювальну (в процесі фотосинтезу вода збагачується киснем);
- детоксикаційну (рослини здатні накопичувати токсичні речовини і перетворювати їх в не токсичні).

При очистці стічних вод використовують такі види вищих водних рослин (ВВР), як комиш, очерет озерний, рогоз вузьколистий і широколистий, рдест гребінчастий і курчавий, спіродела багатокорінева, елодея, водний гіацинт (ейхорнія), касатик жовтий, сусак, стрілолист звичайний, гречиха земноводна, резуха морська, уруть, хара, ірис та інші.

Відомо, що очерет має високі адаптивні властивості і здатний проростати в дуже забруднених промисловими стічними водами водоймах [16]. Встановлено, що очерет здатний видаляти з води такі сполуки, як феноли, нафтоли, аніліни та інші органічні речовини. Питоме поглинання мінеральних речовин досягає (г на 1 г сухої маси): кальцію – 3,95, калію – 10,3, натрію – 6,3, кремнію – 12,6, цинку – 50. марганцю – 1200, бора – 14,6 [17].

В роботі [18] було оцінено здатність трьох видів вищих водних рослин (комиш, очерет і рогіз) видаляти із забруднених вод азот і знижувати БСК. При середній концентрації амонію у стоках 24,7 мг/л, після очистки з використанням ВВР його концентрація становила (мг/л): для комишу – 1,4, для очерету – 5,3, для рогозу – 17,7. Ефективність зниження БСК також була вище у комишу і очерету.

Системи очистки шахтних вод на плантаціях очерету, комишу використовується в багатьох країнах Америки [19]. Описані споруди з очеретяною рослинністю для очистки господарськопобутових стічних вод в Нідерландах [20], Японії [21], Китаї [22]; для очистки забрудненого поверхневого стоку в Норвегії [23], Австралії [24] та в інших країнах. Стійкість очерету до дії великої концентрації забруднень дозволила досить успішно використовувати його для очистки стічних вод свиноводських комплексів в Великобританії [25].

В м. Бентон (США) із населенням 4700 чоловік з 1985 року здійснюється очистка побутових стічних вод у ставках з заростями очерету та інших водних рослин. Підраховано, що вартість такої системи очистки в 10 разів менша за ва-

ртість традиційних систем при задовільній якості очистки води від сполук азоту, фосфору, завислих та органічних речовин [26].

В Ірландії (місто Вільямстоун) успішно експлуатується система сумісної очистки господарськопобутових вод (72 %) і поверхневого стоку (28 %), сконструйована у вигляді трьох мілководних лагун, дві з яких засаджуються очеретом і рогозом, а третя являє собою біопруд, з плаваючими водними рослинами – лілією і ряскою. В процесі очистки вода очищається до наступних показників (мг/л): БСК – 9, завислі речовини – 9, повний азот – 14,2, аміак – 0,8, нітрати – 9,2, повний фосфор – 4,45, ортофосфати – 3,15. Середнє процентне зменшення концентрацій забруднюючих речовин в системі за дворічний період вивчення складає: 48 % для БСК, 83 % для завислих речовин, 51 % для повного азоту, і 13 % для повного фосфору, видалення патогенних організмів 99,77 % [27].

Очисні системи вторинної та третинної очистки побутових стічних вод, основані на елодеї, придатні для використання в помірному кліматі, де можуть цілий рік видаляти біогенні елементи зі стічної води [28].

За результатами промисловоекспериментальних досліджень процесу очистки побутових стічних вод з використання водного гіацинту в США [29] ступінь очистки по $БСК_5$ досягає до 97-98 %. В Китаї водний гіацинт використовують для очистки стічних вод кінофабрики від срібла [30]. Встановлено, що ступень очистки від срібла, завислих речовин, сполук фосфору та азоту відповідно складав 100; 91; 53,9 і 92,9 % при цьому БСК та ХСК зменшилось на 98,6 і 91%. Автори повідомляють, що запропонований метод дозволяє відмовитися від використання сорбційних методів очистки.

В Росії Інститутом цитології і генетики розроблена технологія очистки стоків з використанням водного гіацинту. Експериментальна робота була проведена для стоків свинокомлексу. Очистка здійснювалася в біопрудах. Концентрація азоту амонійного знижувалась(мг/л) з 3050 до 45, $БСК_5$ – з 150 до 2030, ХСК – з 300 до 2530, концентрація розчиненого кисню зростала від 0,5 до 25 мг/л.

В Норвегії в 40 км на південь від Осло для очистки сільськогосподарського поверхневого стоку сконструйовано експериментальне біоплато площею 1200 $м^2$, яке являє собою сконструйований з 8 паралельних смуг (кожна розміром 3 x 40 м) фільтр, глибиною 0,5 м (рис. 5.7). Площа водозбору складає 0,8 $км^2$. Попередні дослідження показали ефективність у видаленні завислих речовин 4575 %, фосфору 2144 %, азоту – 15 %. Дослідження тривають [23].

Австралійськими вченими [24] розроблено спосіб очистки поверхневого стоку від автомагістралей. Дороги не облаштовуються бордюрами, збір стоку здійснюється фільтраційними траншеями, заповненими на глибину 0,8 м гравієм. На дні траншеї прокладаються збірні трубопроводи діаметром 150 мм, які транспортують стік на подальшу очистку в біоплато.



Рис. 5.7. Експериментальне біоплато в Норвегії

Помічено, що накопичування рослинами біогенних елементів стимулюється збільшенням їх концентрації в середовищі [31, 32], збільшується на світлі [33], залежить від рН води, а також від видових особливостей рослин [31], густоти біомаси [33] та ряду інших чинників. Таким чином, найбільш важливими характеристиками штучно сформованого біоценозу макрофітів є: загальна площа акваторії, яку займають рослини, їх видовий склад та чисельність на 1 м^2; час контакту потоку води з біоценозом; режим експлуатації.

Біоплато з ВВР відзначаються значною окиснювальною спроможністю завдяки високій концентрації активного мулу, який перебуває в комбінованому стані. Активний мул створює плівку (перифітон) на поверхні рослин, занурених у воду, знаходячись з ними у стані симбіотичної взаємодії; перебуває у зваженому стані у вигляді пластівців, а також утворює шар природних відкладень – бентос, в якому проходить активний процес анаеробного розкладу органічних забруднень. Значну роль в процесах доочистки виконують сапрофітні бактерії та мікроскопічні водорості – планктонні організми. Вони збагачують воду киснем в результаті процесу фотосинтезу, що значною мірою компенсує штучну аерацію. Роль дезінфектантів успішно виконують ВВР за рахунок своїх продук-

тів обміну та кисню, який утворюється в процесі фотосинтезу, що дозволяє уникнути використання систем хлорування або озонування води [34].

В роботах [35, 36] виділяють поверхневі, інфільтраційні та наплавні конструкції біоплато. В якості поверхневого біоплато використовуються інженерні споруди або природні заболочені території з вільним рухом води через угруповання повітряноводної та укоріненої зануреної рослинності. Інфільтраційні біоплато являють собою земляні фільтруючі споруди з завантаженням зі щебеню, гравію, керамзиту, піску та інших матеріалів. Фільтрація стічної рідини може здійснюватися як у горизонтальному, так і у вертикальному напрямках. На поверхні завантаження висаджуються найбільш стійкі деревночагарникові та/або трав'яні рослини. Очистка стічних вод відбувається за рахунок життєдіяльності судинних рослин, мікрофітів, мікроорганізмів біоплівки і ризосфери, а також грибів і актиномісцетів ризосфери коренів і у шарі перегною, що поступово формується. Наплавні біоплато є по суті штучними сплавинами. На поверхні плаваючих у воді матів, які виготовляють із синтетичних волокон, висаджуються трав'яні багатолітні рослини, що утворюють розвинену кореневу систему. Наплавні біоплато добре зарекомендували себе у очистці вод від плаваючих домішок (піни, пластівців, нафтопродуктів та ін.).

Відомі штучно створені біоплато з відкритим дзеркалом води, які переважно призначені для очистки стічних вод, де в якості водних рослин використовують: ірис, рогоз, касатік, тростник, рдест, очерет озерний, стрілолист з щільністю посадки 115 рослин на 1 м^2. Вид рослин вибирають в залежності від природи забруднень. Біоплато заповнюють водою до рівня від 0,3 до1,5 м. при швидкості течії 0,0050,01 м/с [37].

В Україні Науковоінженерним центром «Потенціал-4» разом з Інститутом гідробіології НАНУ запропоновані різні інженернобіологічні споруди на основі закритого біоплато гідропонного типу (ЗБГТ). ЗБГТ – водоохоронна споруда, яка поєднує основні елементи очистки з використанням іммобілізованої на інертному субстраті мікрофлори та вищих водних рослин. Особливістю ЗБГТ є регулювання якості води за допомогою штучно утвореного гідробіоценозу, якісні та кількісні характеристики складових компонентів якого формуються під безпосередньою дією ВВР, у виконаній згідно інженерних розрахунків споруді без відкритого дзеркала води [14]. ЗБГТ – інженерна споруда, яка використовується тільки для доочистки попередньо очищених в каналізаційній насосній станції з вбудованим блоком очистки (КНС з ВБО) стічних та поверх-

невих вод. На рис. 5.8 приведена типова схематична конструкція ЗБГТ. Стічні води від КНС з ВБО подаються в розподільчий колодязь, який часто розміщується безпосередньо в біоплато.

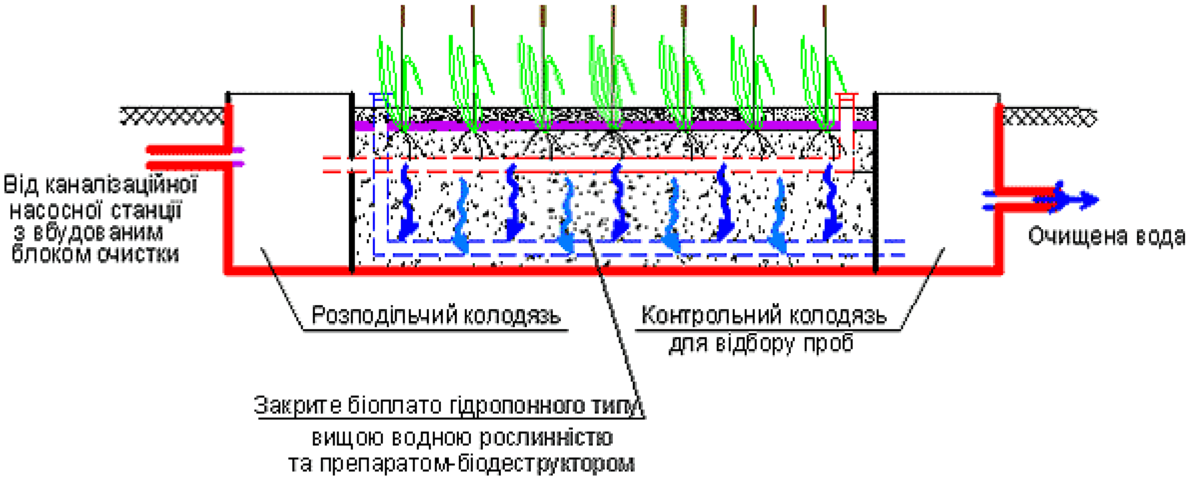


Рис. 5.8. Типова схематична конструкція ЗБГТ

Від розподільчого колодязя через систему перфорованих трубопроводів, які в конструктивному плані можуть прокладатися за паралельною або променевою схемою, вода надходить на біоплато. Фільтрація стічної води відбувається у вертикальному напрямі через шар завантаження (митий щебінь, гравій, керамзит). Використовуються фракції (мм): 1525, 2540, 4070. Товщина шару завантаження складає в середньому 1,01,5 м. Покриття споруди термоізоляційним матеріалом запобігає її промерзанню у зимовий період, та забезпечує ефективне очищення стічної води на протязі року. Конструктивно створюється природна аерація, що забезпечує дихання кореневищ ВВР та окиснення забруднень. Вищі водні рослини (комиш і очерет озерний) висаджуються з густиною 46 рослин на 1 м^2. Стічні води транспортують через гравійне завантаження фільтраційного басейну, кореневища вищих водних рослин та бактеріальний препарат, що сприяє розкладу важкоокиснювальних органічних речовин. При високій забрудненості органічними речовинами стічні води перед подачею в ЗБГТ попередньо насичують киснем до концентрації вище 6 мг/л, що необхідно як для аеробного окиснення органічних забруднень мікроорганізмами та перифітоном, так і для дихання кореневищ вищих водних рослин.

Конструкції ЗБГТ виконують різної у плані форми: прямокутної, овальної, довільної форми. Використання принципів ландшафтного дизайну при проектування та будівництві споруд біоплато дозволяє широко використовува-

ти декоративні можливості споруд для покращення естетичних характеристик промислових майданчиків та інших територій.

Окрім своїх функцій як біоінженерної споруди, біоплато як високопродуктивна екосистема створює просторову неоднорідність в існуючих збіднілих антропогенноприродних ландшафтах, надає додаткові місця існування та харчові ресурси для багатьох видів флори і фауни, що, у свою чергу, створює сприятливі умови для підтримки біорізноманіття. Використання принципів ландшафтного дизайну при проектування та будівництві споруд біоплато дозволяє широко використовувати декоративні можливості споруд для покращення естетичних характеристик промислових майданчиків та інших територій [14].

4.3. Використання біосорбції для очищення нафтовмісних стічних вод

Біосорбція – це спосіб, що суміщає процеси адсорбції і біохімічного окиснення, який широко використовують для інтенсифікації процесу біологічного очищення. Ефективність даного способу досягається високою сорбційною здібністю адсорбентів до бактерій активного мула і до самих різних класів органічних сполук. Найбільш вірогідний механізм дії адсорбентів і активного мула полягає в підвищенні фізіологічної активності прикріплених бактерійних кліток, підвищення концентрації субстрата за рахунок його сорбції на поверхні адсорбенту, збагачення середовища екзоферментами.

Біосорбційний метод дозволяє очищати стічні води від продуктів переробки нафти до будь-якого потрібного рівня, майже до ГДК незалежно від їх хімічної стійкості і без внесення у воду будь-яких вторинних забруднень. Це – безінерційний рівноважний процес, що дає можливість успішно використовувати його як в умовах нормальної експлуатації, так і при ліквідації аварій. Перевагами методу є висока ефективність, різноманітність форм (гранули, волокна тощо) та широкий спектр видів адсорбентів, що можуть забезпечити очистку води до будь-якого потрібного рівня [38, 39]. Отже, серед існуючих методів очищення во- ди від нафти та нафтопродуктів найбільш перспективним є біосорбційний метод. Оскільки, в наш час він є практично єдиним методом, який має надзвичайно високу ефективність очищення, не потребує утилізації, універсальний в застосуванні.

Іммобілізовані на твердих частках мікроорга-нізми в найрізноманітніших за конструкцією спорудах — біофільтрах використовуються вже понад століття. Однак тільки в останні роки дві основоположні ідеї: використання мікроор-

ганіз-мів - деструкторів та їх закріплення на нерозчин-них у воді носіях, справили різкий якісний стри-бок у біологічному очищенні води [40].

Біосорбенти виглядають як гранули розміром від десятих часток міліметра до декількох санти-метрів, що містять вищезазначені штами мікроорганізмів у живильній захисній оболонці, за-кріплені на носії, що володіють підвищеною плавучістю [41].

Найчастіше пропонується для інінтенсифікації процесу біологічного очищення використовувати порошкоподібне активне вугілля (ПАВ) марки АГ-3, КАД. Як сорбент можуть застосовуватися і інші матеріали, наприклад, роздрібнюваний неактивований антрацит, сорбент КДТ та інші.

Сорбент вводиться безпосередньо в біофільтр в кількості від 0,1 г/л до 10-20 г/л. Добавки адсорбентів збільшують ступінь очищення стічних вод за ХСК і БСК. Наприклад, при очищенні стічних вод нафтохімічних виробництв з ХСК = 14800 мг/л і $БСК_5$ = 7470 мг/л після біоадсорбційного очищення стічна вода мала ХСК і $БСК_{20}$ – 55 і 11 мг/л, проти 540 і 280 мг/л після звичайного біохімічного очищення.

Добавки адсорбентів дозволяють підвищити глибину очищення за специфічними забруднювачами, що містяться в стічних водах. Так, при додаванні ПАВ в суміш, мула, ступінь очищення води від нафтопродуктів збільшився на 25-30 %.

У багатьох дослідженнях біосорбційного способу наголошується поліпшення властивостей та седіментації мула: індекс мула знижується, зменшується кольоровість і запах надмулової води.

Основним недоліком застосування біосорбційного способу є втрата сорбенту за рахунок його винесення з надмірним активним мулом, втрати за рахунок стирання при аерації і винесення з вторинних відстійників.

В якості приклада розглянемо описані в літературі дослідження з вивчення особливостей біосорбційного очищення стічних вод ВАТ «ГАЗПРОМ-НЕФТЬ-ОНПЗ» із застосуванням різних сорбентів [42].

Дослідження проводилися на промислових стоках з високими значеннями ХСК і нафтопродуктів (табл. 4.5). Разові значення ХСК досягали більше 900 мг O_2/л при встановленому допустимому – 450 міліграм O_2/л [42].

На виході з контрольного лабораторного реактора були одержані стоки наступного складу: значення ХСК в межах 138-313 мг O_2/л, вміст нафтопродукту –

3,6-8,1 мг/л, кількість завислих речовин – 16-32 мг/л (табл. 4.6). Одержані дані показують невисоку якість біологічного очищення стоків подібного складу.

На виході з реактора з коксовим пилом були одержані стоки наступного складу: значення ХСК в межах 62-167 мг O_2/л, вміст нафтопродукту – 0,68-1,7 мг/л, кількість завислих речовин – 4-12 мг/л. При додаванні адсорбенту в систему біологічного очищення значення ХСК значно знижуються.

Таблиця 4.5 – Показники якості досліджуваних промислових стоків

Контрольований показник	Максимальне значення	Мінімальне значення	Середнє значення
ХСК, мг O_2/л	967	398	634,25±151,79
Нафтопродукт, мг/л	129	14,5	37,24±20,06
Завислі речовини, мг/л	65	28	47,25±13,16
pH	9,2	8,6	8,81±0,12

Таблиця 4.6 – Показники біологічного і біосорбційного очищення промислових стоків при використанні різних біосорбентів

Контрольований показник	Біологічне очищення	Біосорбція з коксовим пилом	Біосорбція з активним вугіллям
ХСК, мг O_2/л	224,25±41,26	107,3±24,73	91,85±18,13
Нафтопродукт, мг/л	5,89±1,61	1,12±0,35	0,67±0,07
Завислі речовини, мг/л	23,5±4,99	6,88±2,59	11,25±3,3
pH	7,32±0,21	7,16±0,18	7,17±0,20
Розчинений кисень на початку, мг/л	1,73±0,91	3,25±0,89	3,76±0,72
Розчинений кисень в кінці, мг/л	4,39±0,79	5,12±0,85	5,62±0,88
Температура води, °С	24,15±1,12	24,15±1,20	24,88±0,78
Динаміка осідання мула	156,13±22,86	102,25±14,93	108,5±14,06
Концентрація мула, г/л	1,66±0,14	2,2±0,10	2,1±0,04
Індекс мула	109,25±7,80	57±3,74	62±5,66

Ступінь очищення сильно забруднених стоків за нафтопродуктом в біосорбційній системі набагато вище, ніж в системі біоочищення. Аналіз одержа-

них даних показав вищу ефективність біосорбційного очищення промислових стоків (з різними сорбентами) в порівнянні з біологічним очищенням (табл. 4.7).

Таблиця 4.7 – Ефективність очищення промислових стоків

Спосіб очищення	Ефективність очищення, %		
	ХСК	Нафтопродукт	Завислі речовини
Біологічне очищення	43 ÷ 76	71 ÷ 90	21 ÷ 65
Біосорбція з коксовим пилом	74 ÷ 89	94 ÷ 98	68 ÷ 93
Біосорбція з активним вугіллям	79 ÷ 90	96 ÷ 99	61 ÷ 84

В НДІ ВОДГЕО розроблені біотехнологія і споруди для її реалізації – біосорбери, які забезпечують доочистку біологічно очищених стічних вод за всіма показниками до нормативів рибогосподарських водоймищ. Адсорбція і біологічна обробка добре поєднуються між собою при видаленні із стічних вод нафтопродуктів, взаємно доповнюючи один одного відносно типів молекул, які вони здатні видаляти. Поєднання біологічних і адсорбційних стадій в єдиний «біофізико-хімічний» процес дозволяє максимально використовувати переваги адсорбційнобіологічної кооперації і є перспективним напрямом вдосконалення технології біологічного очищення. Технологічні випробування показали високу ефективність біосорберов як споруд глибокої доочистки стічних вод. Основним механізмом, відповідальним за видалення як біорозкладаних, так і біорезистентних з'єднань, є біологічне окиснення, яке здійснюється за схемою: адсорбція → ферментативна модифікація в мікропористій структурі сорбенту → десорбція біорозкладаного продукту → біологічне окиснення.

В нашій країні використовуються біосорбенти «Еколан-М», «Еконадін», «Родекс-Т».

«Еколан-М» — відноситься до класу біодест-руктивних сорбентів, які локалізують нафтові забруднення і руйнують адсорбовані нафтопро-дукти біологічним методом. До складу препарату входять активні природні штами бактерій-деструкторів нафти *Acinetobactercalcoaceticus, Gordoniarubropertinctusi*

Rhodo coccusery thropolis, іммобілізовані на нафтопоглинаючому сорбен-ті (деревне вугілля) та мінеральні компоненти [43].

«Еконадін» — бактеріальний препарат на основі авірулентних нафтоокиснювальних бакте-рій. В основі препарату — монокультура гідро-фільних бактерій *Pseudommonasfluorescens 2-aB-2256* [44].

«Родекс-Т» — бактеріальний препарат, до складу якого входить асоціація нафтоокисню-вальних мікроорганізмів, виділених із природних умов. Біодеструктор виробляють шляхом нане-сення на органічний сорбент культуральної ріди-ни, одержаної шляхом мікробіологічного синтезу штаму асоціації нафтоокиснювальних мікроор-ганізмів *Rodex*.

Згідно дослідженням, описанним в [45] найбільш ефективни-ми в дослідженнях активності зростання показали себе мікроорганізми біопрепарату «Еколан-М». Най-більш сприятливим середовищем для активності зростання було визначено забруднення змішаного типу:суміш мінеральної та синтетичної олив.

Таким чином, аналіз літературних джерел і власні дослідження з ефективності біологічного методу очищення нафтовмісних стічних вод показав перспективність подальшого розвитку біологічних методів та їх поширеного використання в екологічному очисному обладнанні.

Список використаної літератури до розділу

1. Матвеева Е. Л. Анализ проблем и перспектив использования методов очистки нефтесодержащих сточных вод / Е. Л. Матвеева, Д. А. Демянко, И. А. Огданская // Наука и прогресс транспорта. Вестник Днепропетровского национального университета железнодорожного транспорта. – 2012. –№41. – С. 181-186.

2. Гудков А. Г. Биологическая очистка городских сточных вод: Учебное пособие / А. Г. Гудков.– Вологда: ВоГТУ, 2002. – 127 с.

3. Сидоров А. В. Биодеградация углеводородов нефти и нефтепродуктов отселектированными углеводородокисляющими микроорганизмами / А. В. Сидоров, Н. В. Морозов // Фундаментальные исследования. – 2007. – №11. – с. 74–75.

4. Стратегия и тактика охраны гидросферы на основе интегрального моделирования ассоциаций микробов- деструкторов нефтепродуктов / Н. Г. Ас-

трова, И. П. Зелинский, Л. В. Мойсеева, В. В. Астров // Сб. научных статей международ. конференции «Вода и здоровье-2000». Одесса, 2000. − С.13-15.

5. Мамедова О. О. Оценка эффективности биологического метода очистки нефтесодержащих сточных вод / О. О. Мамедова, А. В. Шестопалов // Актуальные проблемы инженерных наук в области промышленности, экологии и охраны водных ресурсов [Текст]:сб. научн. тр. II Междунар. научн.-практ. конф. – Пенза: ПГУАС, 2013. – 190-194 с.

6. Мамедова О. О. Применение биологического метода очистки нефтесодержащих сточных вод / О. О. Мамедова, А. В. Шестопалов // VIII Університетська науково-практична студентська конференція магістрантів Національного технічного університету «Харківський полі-технічний інститут». – Харків : НТУ «ХПІ», 2014. – Ч3. – С. 121 – 122.

7. Мамедова О. О. Оценка эффективности биологического метода очистки нефтесодержащих сточных вод и повышение деструктивной активности углеродокисляющих микроорганизмов / О. О. Мамедова, А. В. Шестопалов // Экология и промышленность. – Харків: «УкрНТЦ «Энергосталь», 2014. – №2. – с. 69 – 74.

8. Поединок Н. Л. Биологическая очистка маслосодержащих сточных вод металлургического производства / Н. Л. Поединок, Н. И. Выхрестюк // Химия и технология воды. – 2002. – Т.24, №2, – С. 174-182.

9. Долина Л. Ф. Современная технология и сооружения для очистки нефтесодержащих сточных вод: Монография / Л. Ф. Долина. – Днепропетровск: Континент, 2005. – 296 с.

10. Исследование процессов при сбросе отходов в море / Шлыгин И. А. и др. – Ленинград: Гидрометиоиздат, 1983 г. – 451 с.

11. Фомичев В. Т. Интенсификация процессов биологической очистки в аэротенках // В. Т. Фомичев, Э. П. Доскина, Н. В. Воронович и др.// Поволжский экологический вестник. – 2001. – № 8. – С. 88–92.

12. Пирог Т. П. Использование иммобилизованных на керамзите клеток нефтеокисляющих микроорганизмов для очистки воды от нефти / Т. П. Пирог, Т. А. Шевчук, И. Н. Волошина и др. // Прикладная биохимия и микробиология. – 2005. – № 1. – С. 58–63.

13. Мамедова О. О. Совместная очистка нефтесодержащих сточных вод и загрязненного воздуха в биофильтре с подвижной насадкой / О. О. Мамедова, А. В. Шестопалов // Экология и рациональное природопользование как фактор

устойчивого развития: сб. докл. Междунар. научно-практ. конф., Белгород, 8–9 окт., 2014 г. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. – С. 127 – 131.

14. Диренко А. А. Использование высших водных растений в практике очистки сточных вод и поверхностного стока / А. А. Диренко, Е. М. // СОК (сантехніка, опалення, кондиціювання). – 2006. - № 4 (28). – С. 12-15.

15. Тимофеева С. С. Биотехнология обезвреживания сточных вод / С. С. Тимофеева // Химия и технология воды, 1995. – Т.17, № 5. – С. 525-532.

16. Короткевич Л. Г. К вопросу использования водоохранноочистных свойств тростника обыкновенного / Л. Г. Короткевич // Вод. ресурсы. – 1976. № 5. – С. 198-204.

17. Seidel K. Gewasserreinung durch hohere Pflanzen // Garten und Landschaft. – 1978. – 88, № 1. – S. 917.

18. Gersberg R.M., ElkinsB.V., Lyon S.R., Goldman C.R. Role of Aquatic Plants in Wastewater Treatment by Artificial Wetlands. – Water Research, March 1986. – Volume 20, № 3. – P. 363-368,

19. Dunbabin J. S., Bowner K. H. Potential use of constructen wetlands for treatment of industrial wasterwaters containing mettals // Sci. Total. Environ. – 1992. – 111, № 2/3. – P. 56-60.

20. Gleichman – Verheyc E. G., Putten W.H., Vander L. Alvalwaterzuvering met helofytenfilters,een haalbaarheidsstudie // Tijdschr. Watervoorz. En. Efvalwaterbehande. – 1992. – 25, № 3. – P. 56-60.

21. Hosokova Yasuschi, Miyoshi Eiich, Fukukawa Keita. Характеристика процесса очистки прибрежних вод тростниковыми зарослями // Rept. Part and Harbour. Res. Inat. – 1991. – 30, № 11. – P. 206-257.

22. Дин Яньхуа. Исследование образцового проекта системы очистки сточных вод на увлажненных землях с зарослями тростника // Chim. J. Environ. Sci. – 1992. – 13, № 2. – С. 813.

23. Blankenberg A G. B., Braskerud B. C. “LIERDAMMEN” – a wetland testfield in Norway. Retention of nutrients, pesticides and sediments from a agriculture runoff. – Diffuse Pollution Conference, Dublin 2003.

24. Lloyd S. D, Fletcher T. D, Wong T. H. F., Wootton R. M (Australia). Assessment of Pollutant Removal Performance in a Biofiltration System. – Preliminary Results, 2nd South Pacific Stormwater Conference; Rain the Forgotten Resource, 27 – 29 June, 2001, Auckland, New Zealand. – P. 20-30.

25. Hadlington Simon. An interestind reed // Chem. Brit. – 1991. – 27, № 4. – С. 229.

26. Dawson G. F., Loveridge R. F., Bone D. A. Grop production and sewage treatment using gravel bed hydroponic erridation Ibid. – 1989. – 21, № 2 – P. 57-64.

27. Healy A. M. Cawleyb. Nutrient Processing Capacity of a Constructed Wetland in Western Ireland. – Journal of Environmental Quality, 2002. – Volume 31. – P. 1739-1747.

28. Bishor Paul L., Eighmy T. Tayler. Aguatic wastewater treatment using Elodea nuttallii // Water Pollut. Contr. Fed. – 1989. 61, № 5. – P. 641-663.

29. McAnally A. S., Benefield J. D. Use of constucted water hiacinth treatment systems to upgrade small flow municipal wastewater treatment // J. Environ. Sci and Health. – 1992. – 27, № 3. – P. 903-927.

30. Исследование условий роста водного гиацинта в серебросодержащих сточных водах и определение предела безвредного для него содержания серебра в таких водах / Чен Юаньгао, Дай Цюаньюй, Пи Юй, Чжан Хан // J. Ecol. 1992. –11, № 2. – P. 30-35.

31. Дикиева Д. М., Петрова И. А. Химический состав макрофитов и факторы, определяющие концентрацию минеральных веществ в высших водных растениях / Гидробиологические процессы в водоемах / Под ред. Распопова И.М. – Л.: Наука, 1983. – С.107-213.

32. Смирнова Н. Н. Экологофизиологические особенности корневой системы прибрежноводной растительности / Н. Н. Смирнова // Гидробиологический журнал. – 1980. – Т.26, № 3. –С.60-69.

33. Дмитриева Н. Г. Роль макрофитов в превращении фосфора в воде / Н. Г. Дмитриева, Л. О. Эйнор // Вод. ресурсы. – 1985. – № 5. – С. 101-110.

34. Використання біологічних ставків з вищими водяними рослинами в практиці очищення стічних вод // Інформаційний бюлетень Держбуду. – Київ, 2002. – № 4. – С. 38.

35. Стольберг В. Ф. Биоплато – эффективная малозатратная экотехнология очистки сточных вод / В. Ф. Стольберг, В. Н. Ладыженский, А. И. Спирин // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2003. №3. – С.32-34.

36. Ладыженский В. Н. Защита водных объектов от загрязнения поверхностным стоком с территории полигонов ТБО / В. Н. Ладыженский, И. Е. Саратов. – 1ая Конференция с международнім участием «Сотрудничество для решения проблемы отходов», 56 февраля 2004 г., Харьков, Украина.

37. Инженерные сооружения типа «биоплато» как блок доочистки и водоотведения с неканализованных территорий. – Тезисы докладов Международной конференции «AQUATERRA». – СанктПетербург,1999. – С.72-73.

38. Артемов А. В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтяных загрязнений [Текст] / А. В. Артемов, А. В. Пинкин // Вода: химия и экология. – 2008. – № 1.– С. 18-24.

39. Думанська Т. У. Біологічні властивості бактерій-деструкторів вуглеводнів нафти: автореф. дис. … канд. біол. наук / Т. У. Думанська. – К., 2008. – 18 с.

40. Большаков И. А. Интенсификация биохими-ческой очистки нефтесодержащих сточных вод / И. А. Большаков, В. М. Лысиков, В. М. Ачкасов // Транспорт и хранение нефтепродуктов. – 2004. – № 10. – С. 9–14.

41. Клименков Н. А. Биосорбция в процессах очистки природных и сточных вод / Н. А. Климен-ко, Н. Г. Антонюк, Л. В. Невинная и др. // Химия и технология воды. – 2000. – Т. 22. – №1. – С. 37–55.

42. Шлекова И. Ю. Экологическая эффективность биосорбционного способа очистки промыш-ленных сточных вод ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ» : дис. на соискание уч. степени канд. биол. наук: спец. 03.00.16 «Экология» / Шлекова Инна Юрьевна. – Омск., 2009. – 145 с.

43. Препарат «Еколан» для очищення середовищ від нафти та нафтопродуктів. – ТУ У 24.6-30572733-005-2004. – [Чинний від 2004-07-21]. – К. – 2004. – 18 с.

44. Гігієнчний висновок Державної санітарно-гігієнічної експертизи на вітчизняну продукцію Препарат бактеріальний «Еконадін-1», № 50403/2317 від 13.07.2000. – 2 с.

45. Казанок А. В. Очищення нафтозабруднених стічних вод за допомогою біосорбентів / А. В. Казанок, О. Л. Матвєєва // Наукоємні технології. – 2014. – № 1. – С. 131-134.

РОЗДІЛ 5. БІОЛОГІЧНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ ТА ДЕЗОДОРАЦІЇ ВИКИДІВ, ЯКІ МІСТЯТЬ ПОХІДНІ НАФТОПРОДУКТІВ

5.1 Характеристика процесів та апаратів біологічної очистки газових викидів

В останні роки достатньо розлого розглядається широке коло питань захисту навколишнього середовища – повітряного та водного – переважно за допомогою біологічних методів [2–6]. Використання біотехнологічних методів для охорони навколишнього середовища, зокрема атмосфери, є дуже перспективним напрямком в сучасній екологічній біотехнології. Залежно від виду мікроорганізмів, які можливо використовувати у процесі детоксикації викидів, на одному і тому ж устаткуванні можливо здійснити очищення і дезодорацію цілого ряду компонентів забруднень газоповітряного потоку. Розробки в цьому напрямі активно ведуться у всьому світі, хоча промисловий досвід в нашій країні ще не напрацьований.

Процес біодеструкції газоподібних шкідливих речовин досліджувався низкою вітчизняних та закордонних вчених. Наведено аналіз та узагальнення наявних технічних рішень, а також класифікацію процесів та апаратів біологічної очистки газових викидів промислового походження (табл. 5.1) [7, 8].

Сучасні апарати біологічної очистки газових викидів можливо класифікувати за конструктивними особливостями (фільтри, скрубери), процесами, які в них відбуваються (адсорбція, абсорбція) та видами мікроорганізмів (аеробні, анаеробні, термофільні тощо) [8].

Газоподібні з'єднання, що підлягають очищенню, проходячи через шар біокаталізатора в установках всіх трьох типів, адсорбуються водним середовищем (плівковою вологою, аерозолем), а потім піддаються мікробіологічній деструкції. Це дозволяє при розробці конструктивних і технологічних рішень з біотехнологічного очищення повітря широко використовувати величезний досвід біологічного очищення стічних вод, особливо промислових.

Таблиця 5.1 – Порівняльна характеристика установок біологічного очищення повітря

Тип установки	Робоче тіло установки	Водний режим	Основні стадії видалення домішок із забрудненого повітря	Джерело мінеральних солей
1	2	3	4	5
Біофільтр	Фільтруючий шар ─ мікроорганізми, іммобілізовані на природних носіях	Відсутня циркуляція води	1) Адсорбція матеріалом фільтруючого шару 2) Деструкція іммобілізованими клітинами мікроорганізмів	Матеріал фільтруючого шару
Біоскрубер	Вода, активний мул	Здійснюється циркуляція води	1) Абсорбція водою в абсорбері 2) Деструкція в аеротенку мікроорганізмами активного мула	Мінеральні солі додаються у воду
Біореактор з шаром, що омивається	Біокаталізатор - клітини мікроорганізмів, іммобілізовані на штучних і синтетичних матеріалах	Здійснюється циркуляція води	1) Дифузія через плівку, що покриває шар мікроорганізмів 2) Деструкція в біологічному шарі	Мінеральні солі додаються у воду

Загальна класифікація методів очищення і дезодорації за допомогою мікроорганізмів наведена на рис. 5.1.

З схеми видно, перш за все методи утилізації компонентів забруднень газів мікроорганізмами підрозділяються на процеси, які відбуваються в твердій і рідкій фазах. Біофільтрація є способом обробки, при якій газ, що очищається, проходить через шар мікроорганізмів, зосереджених в пористому носії твердої фази. Залежно від типу носія реалізуються способи з інертним матеріалом (цеолітом, керамзитом і т.д), грунтом, торфом або використовуються компости. Можуть застосовуватися і інші носії органічного і неорганічного походження належної вологості і температури. Типовим прикладом очищення за допомогою рідкої фази є спосіб барботування газів через рідину з активним мулом.

Інтенсифікація процесу біоочищення безпосередньо пов'язана з використанням чистих культур та їх асоціацій, адаптованих до певних компонентів забруднень [8].

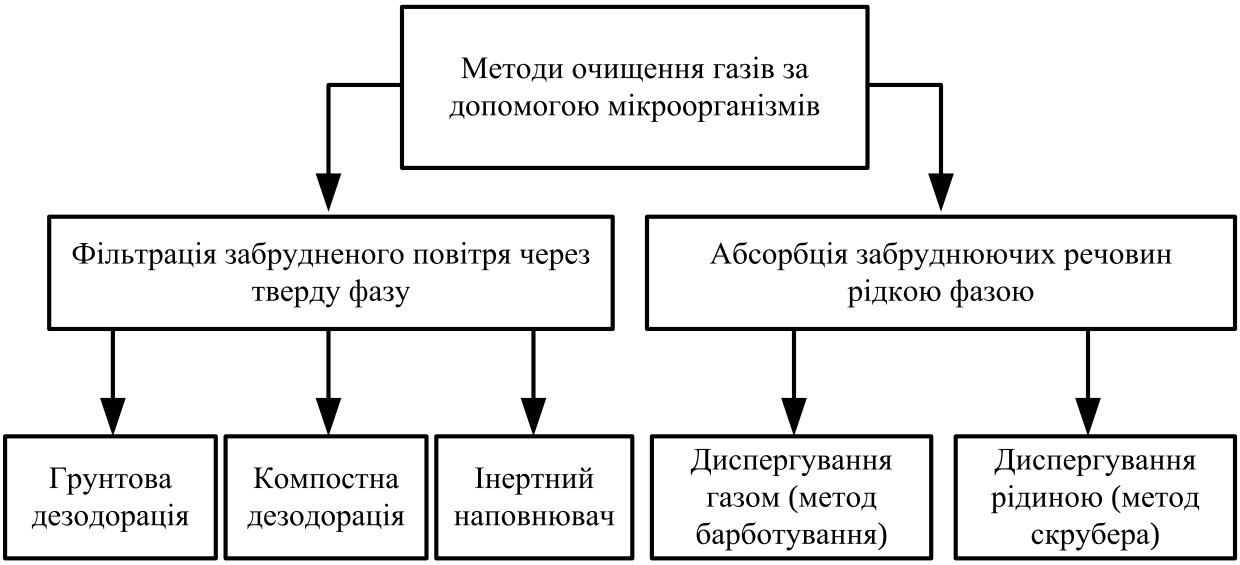


Рис. 5.1 Класифікація методів очищення і дезодорації викидів за допомогою мікроорганізмів

В загальному випадку процес очищення і дезодорації викидів за допомогою мікроорганізмів можна представити як наступну послідовність етапів:

Етап 1. При контакті газів, що містять компоненти забруднюючих речовин або одоранти з абсорбентом або фільтруючим шаром відбувається розчинення і емульгування цих компонентів у воді (у разі біоабсорбції), а також адсорбція на фільтруючому шарі (у разі біофільтрації).

Етап 2. Розчинені і емульсовані у воді компоненти забруднень віддаляються з рідкої фази і фільтруючого шару за рахунок адсорбції (поглинання) їх мікроорганізмами.

Етап 3. Адсорбовані компоненти забруднень піддаються біохімічному окисненню у живих клітинах (стадія регенерації біологічного сорбенту), стають живленням для мікроорганізмів і служать для їх розмноження.

Розглянуті три процеси є послідовними етапами безперервних синхронних реакції, в результаті яких підтримується ефект очищення і дезодорації викидів від забруднень.

При апаратурній реалізації процесу біологічного очищення газів існує можливість проведення процесу за двома варіантами:

– етапи 1, 2, 3 можуть бути суміщені в одному апараті, якщо швидкість окиснення органічних речовин за часом приблизно відповідає швидкості процесів 1 та 2;

– етапи 1 може протікати в окремому массообмінному апараті – абсо-

рбері або скрубері, а етапи 2, 3, які потребують значного часу якщо швидкість окиснення газових компонентів значно більша ніж швидкість процесу 1, в апараті типу аеротенк (5.2).

Згідно схеми (рис. 5.2) органічні домішки, які знаходилися в викидах, поглинені циркулюючою промивальною водою в абсорбері *1* поступають в резервуар циркулюючої води *2*, тут дані домішки за допомогою активного мула піддаються мікробіологічному окиснювальному розкладанню до повного розщеплювання їх на вуглекислий газ і воду. Дана вода насосом *3* знов подається в очисну колону *1*. Частина виділеного мула, що відстоявся, випускається з нижньої частини відстійника. Резервуар циркулюючої води постійно або періодично поповнюється живлячою водою. Для збереження концентрації pH циркулюючої води в неї додасться регулюючий агент і живильні речовини (добрива, мінеральні солі), що підсилюють активність мула та компенсують нестачу біогенних елементів та мікроелементів.

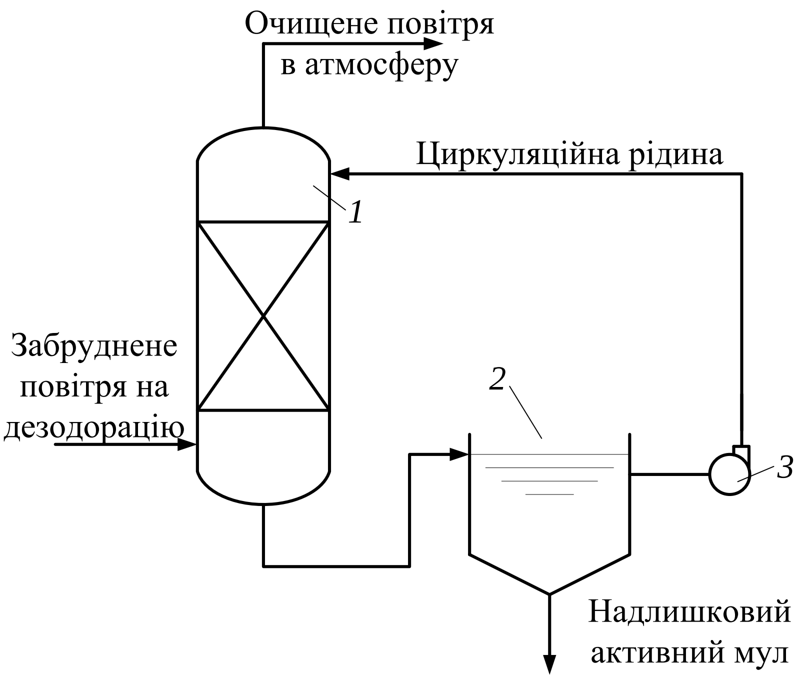


Рис. 5.2 Схема дезодорації викидів в абсорбері з біохімічним окисненням в апараті типу аеротенк

У багатьох випадках, оцінити кінетику розкладання забруднюючих речовин аналітичними шляхами дуже важко, тому що це потребує складного математичного моделювання процесу. Проте для кожної окремої речовини та кожного типу субстрату для підібраних популяцій мікроорганізмів доцільно використовувати експериментальні данні, які дають уявлення про кінетику процесу.

В такому випадку розрахунок апаратів здійснюється з метою встановлення геометричних параметрів апаратів очищення та регенерації мікроорганізмів [27].

У біофільтрі існують як правило змішані популяції (бактерії, дріжджі, гриби тощо), склад яких має вирішальне значення для функціональної здатності системи. Розрізняють:

– метабілізуючу частину популяції, для якої шкідливі речовини промислового викиду є джерелом вуглецю та енергії;

– сометабілізуючу частину популяції, для якої шкідливі речовини повітря викиду частково руйнуються при сометаболізмі;

– сенсибільна частина популяції; шкідливі речовини пригнічують розмноження популяції;

– нейтральна частина популяції – немає реакції з шкідливими речовинами.

Деградація шкідливих компонентів викиду у біофільтрі можна описати наступною схемою: забруднюючий компонент в газовій фазі → адсорбція → дифузія в біоплівку → біохімічне окиснення → десорбція продуктів розпаду → продукти метаболізму в газовій фазі.

Передбачається, що частинки, які становлять фільтруючий шар оточені вологою біоплівкою, як це показано на рис. 5.3.

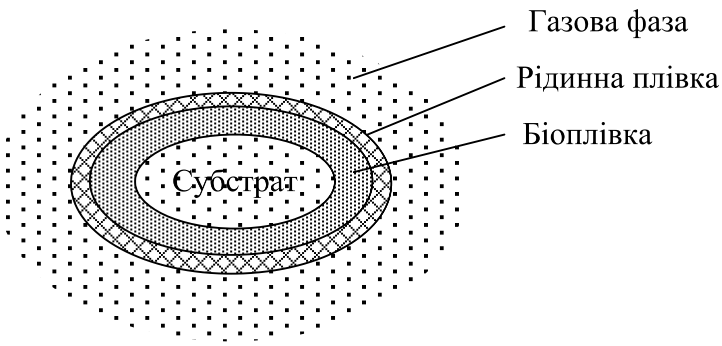


Рис. 5.3. Концептуальний базис моделі біоплівки

Субстрат виконує роль не тільки адсорбенту, хоча для очищення викиду це головний показник, але одночасно є джерелом біогенних елементів для розвитку біоплівки. Адсорбційна здатність субстрату залежить перш за все від його складу (дисперсності, пористості і т.д.) і походження (ґрунт, компост, торф, солома і т.д.). Так, адсорбційна ємність поглинання торфу значно вище, ніж самого високогумусного ґрунту, і складає 100-200 мг·екв/100 г сухої речовини і більше. Використання торфу для знешкодження газових викидів підприємств

від основних токсичних забруднювачів (органічних речовин, аміаку і сірководню) за своєю суттю в основному базується на його іонообмінних властивостях, таму для ефективного очищення викидів в біофільтрах рекомендується використовувати композитні суміші іншого субстрату (ґрунт, опілки, відходи сільського господарства) з торфом. Істотним чинником, що впливає на ступінь поглинання торф'яними сорбентами, надає вологість початкового матеріалу.

До технологічних характеристик біофільтра слід віднести:

– питоме навантаження по газу $м^3/м^2$ або лінійну швидкість газу, м/с;

– висоту насипного фільтруючого шару, м;

– вологість фільтруючого шару, %.

Оскільки ці характеристики безпосередньо впливають на ефективність процесу біоочищення викиду вибір їх оптимальних значень визначається експериментально в кожному окремому випадку: для кожної забруднюючої речовини при заданих умовах викиду, вологості і складі субстрату, для кожного набору популяцій мікроорганізмів-деструкторів.

В якості прикладу розглянемо дані експериментального дослідження Рябкіна М. В. [28-30], виконані на моделі біофільтра діаметром 0,03 м, фільтруючим шаром в якому служив композит із стружок і торфу, а повітря було забруднене фенолом. В якості мікроорганізмів-деструкторів використовувалася культура роду *Pseudomonas*. Результати досліджень впливу питомого навантаження за газом наведені у таблиці 5.2.

Таблиця 5.2 – Вплив лінійної швидкості газу в біофільтрі на ступінь очищення викиду

№ п/п	Швидкість в перетині фільтру, м/с	Ступінь утилізації, %	Опір шару, мм. вод. ст.	Примітка
1	0,02	100	52	Висота шару 0,8 м. Вологість шару – 55 %. Температура шару – 25-28ºС. Концентрація фенолу – 45 $мг/м^3$.
2	0,04	100	62	
3	0,06	99,6	80	
4	0,08	99,7	98	
5	0,10	98,8	115	
6	0,12	97,5	133	
7	0,14	96,9	156	
8	0,16	96,7	182	
9	0,18	96,6	205	
10	0,20	93,1	238	
11	0,22	84,2	280	

Як видно з таблиці 5.2 підвищення швидкості газу вище 0,18-0,2 м/с призводить до підвищення опору фільтруючого шару і зниженню ефективності очищення викиду. Крім того, порушується однорідність фільтруючого шару і як наслідок – можливість проскакування газу.

Вибір висоти фільтруючого шару ґрунтуються на результатах експериментальних даних, які наведені на рисунку 5.4.

Як видно з рисунку 5.1 оптимум висоти фільтруючого шару знаходиться в межах 0,7 – 1,0 м. Подальше збільшення висоти призводить до нераціональних витрат енергії в наслідок збільшення опору шару. Проте слід враховувати, що на ефективну висоту шару може здійснювати вплив концентрація забруднень, складність утилізації їх мікробною культурою та інші фактори. Проте в любому випадку, висота шару більше 1,6 м не економічно не доцільна. Оптимальна вологість з погляду ефективності утилізації і енерговитрат знаходиться в діапазоні 55 – 65 %.

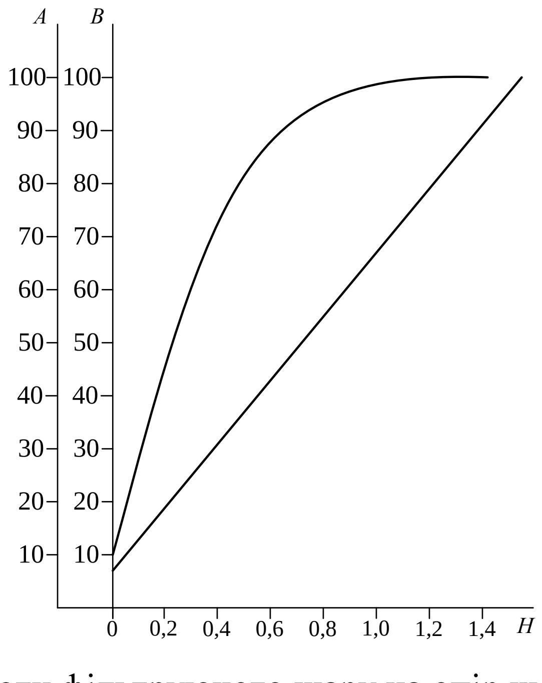


Рис. 5.4 Вплив висоти фільтруючого шару на опір шару та ефективність біофільтрації викидів фенолу: *A* – ступінь утилізації, %; *B* – опір шару, мм. вод. ст.; *H* – висота шару, м

Одержані технологічні параметри роботи біофільтра дозволяють розрахувати геометричні розміри установки.

У зв’язку з тем, що викиди підприємства є багатокомпонентними системами, тому при проектуванні біофільтрів слід враховувати концентрацію пило-

вих часток, які можуть призводити до забруднення фільтруючого шару та знижувати його проникність, збільшуючи опір потоку. Тому такі викиди повинні пере біологічним очищенням в фільтрі бути очищені від пилу у відомих пилоочисних апаратах (циклонах, фільтрах та ін.), розрахованих за стандартними методиками. Перевагу слід надавати сухим методам очищення.

Аналіз закордонних джерел показав, що найчастіше біологічні методи детоксикації викидів використовуються для дезодорації повітря на тваринницьких фермах від комплексу органічних сполук [9] та супутніх неорганічних одорантів, таких як сірководень H_2S [10]. Проте ці відносно нові методи також можливо використовувати і для детоксикації складних сполук, таких як бензол, толуол, етілбензин [11], дисульфіду вуглецю CS_2 [12], метілмеркаптану та диметілсульфіду [13], а також органічних сполук, що містять хлор, наприклад, дихлорметан [14].

Наразі відомо два найбільш поширених мікробіологічні способи очищення газоповітряних потоків [15]: біофільтрація та біоабсорбція. Під час біоабсорбції викидів шкідливі компоненти вибірково утилізуються різними штамами мікроорганізмів, які можуть бути дисперговані у промивній рідині (абсорбенті) або імобілізовані на поверхні насадок у вигляді біологічної плівки. Під час біофільтрації забруднюючі компоненти спочатку адсорбуються у фільтруючому шарі, а потім окиснюються мікроорганізмами, які містяться в ньому. Найчастіше використовується адаптований активний мул або культури мікроорганізмів, наприклад, роду *Pseudomonas,* та цвілеві гриби [16].

Порівняльний економічний аналіз [17] різних способів очищення газоподібних викидів свідчить про те, що очищення та дезодорація викидів у біофільтрах та біоскруберах вимагає найнижчих капітальних та експлуатаційних витрат.

Шляхом біохімічного окиснення у клітинах мікроорганізмів забруднюючі повітря речовини найчастіше розкладаються до вуглекислого газу та води. Проте слід відзначити, що процеси детоксикації таких викидів є сукупністю взаємопов’язаних процесів, обумовлених скадними біокінетичними реакціями, такими як, наприклад, нітрифікація та денітрифікація [18]. Складність процесів, які відбуваються у біореакторі, ускладнює процедуру моделювання, розрахунок їх апаратурного оформлення та управління [19]. Ці процеси характеризуються жорсткою динамікою (широким рядом констант часу), нелінійністю, змінними із плином часу параметрами та умовами, а також, утворенням перехресних сполук тощо [20]. У зв’язку зі специфічністю, токсичністю та вибухонебезпечністю багатьох органічних вуглеводнів, наприклад метану, виникає необхідність ви-

користання у біореакторах імобілізованих [21], а також адаптованих до забруднень, штамів мікроорганізмів та їх популяцій [22].

З урахуванням вищенаведеного, задля розрахунку кінетики складних процесів та конструкційних параметрів біореакторів, очевидна необхідність комплексного підходу, що включає експериментальне дослідження, розробку на цих рекомендацій з біологічної очистки газоподібних викидів.

5.2 Експериментальне дослідження процесів біохімічного очищення газів від забруднень нафтопродуктами

5.2.1 Очистка від вуглеводнів, погано розчинних у воді

Очищення повітря від вуглеводнів, погано розчинних у воді, досліджували на прикладів викидів метану. Відомо, що до стаціонарних джерел викидів метану в атмосферне повітря відносяться коксохімічні виробництва, нафто- та газопереробні заводи, процеси органічного синтезу, виробництва ацетилену, формальдегіду, аміаку, синильної кислоти, водню, освітлювальних приладів, газові та нафтові свердловини, кам'яновугільні шахти. Повітря забруднюється метаном у бункерах під час транспортування нафти та вугілля – метан накопичується у трюмах танкерів, міститься у газоподібних викидах каналізаційних мереж, тваринницьких ферм, сміттєпереробних заводів.

Установку для експериментального дослідження процесу біотехнологічної детоксикації від метану було виконано з оргскла об'ємом 5 дм^3 . На цій установці відпрацьовували технологічний режим окиснення метану CH_4 (рис. 5.5).

В установці реакційний об'єм був герметично ізольований від зовнішнього середовища. Завантажувальний матеріал для імобілізації метаноокиснюючого мікробіоценозу в установці являв собою лавсанові йорші із щільністю 150–200 мм/дм^3 об'єму. Біомасу метанотрофних бактерій одержували на селективному середовищі за методикою, що надана у [1]. Інокулятором служили донні відкладення з лабораторної установки, в якій моделювали лоткову частину каналізаційного колектора.

Накопиченою біомасою, яка містила метилотрофні та метанотрофні бактерії із концентрацією у біоплівці відповідно 10^6-10^7 та 10^3-10^4 кл/г сухої речовини, зрошували лавсанові йорші, щоб створити концентрацію 0,6 г/дм^3 реакційного об'єму. Потім, у реакційний об'єм вводили газову суміш, що містить метан (концентрація 15-16 %). Біоплівку зрошували рідиною, сольовий склад якої імітував середовище, на якому проводили накопичення асоціації мікроорганізмів.

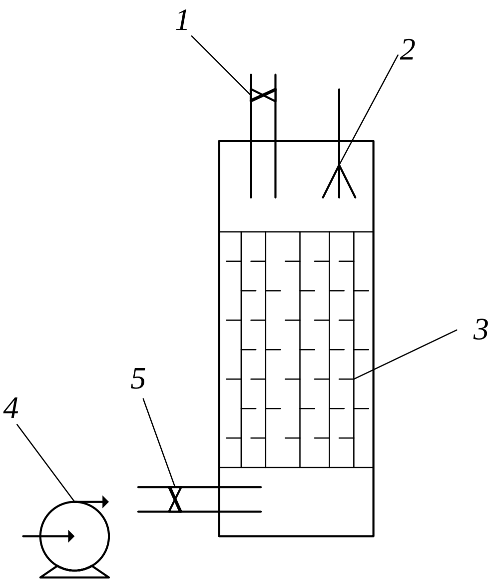


Рис. 5.5. Принципова схема лабораторної установки для біологічного очищення газоподібного середовища від метану: *1* – штуцер для відведення очищеного газу; *2* – спрінклерний пристрій для подачі зрошуючої рідини (живильного середовища); *3* – насадка з лавсанових йоршів, на якій імобілізовано спеціалізований мікробіоценоз; *4* – компресор; *5* – штуцер для подачі газової суміші

Під час проведення експериментів із встановлення кінетичних характеристик біотехнологічного окиснення метану, вагове співвідношення розпорошеної у біоскрубері води до газу варіювали у діапазоні від 1:10 до 10:1. Газова суміш, що містила метан, надходила в установку за допомогою компресора *4*, а проби відбирали через штуцер *1*, через кожні 10-15 хвилин.

Концентрацію метану в пробах газоповітряної суміші контролювали на газовому хроматографі «Колір-250». У мікробіологічних дослідженнях концентрацію метанотрофних та метилотрофних груп мікроорганізмів контролювали за методикою серійних розведень при посіві на щільне середовище [26].

Результати визначення кінетичних характеристик біохімічного окиснення CH_4 у біореакторі з шаром, що омивається, надано на рис. 5.6 та 5.7.

Експериментальні дані свідчать про те, що швидкість окиснення CH_4 змінювалася від приблизно 60 мл/г за годину в області мінімальних концентрацій до максимального значення близько 260 мл/г за годину (рис. 5.6).

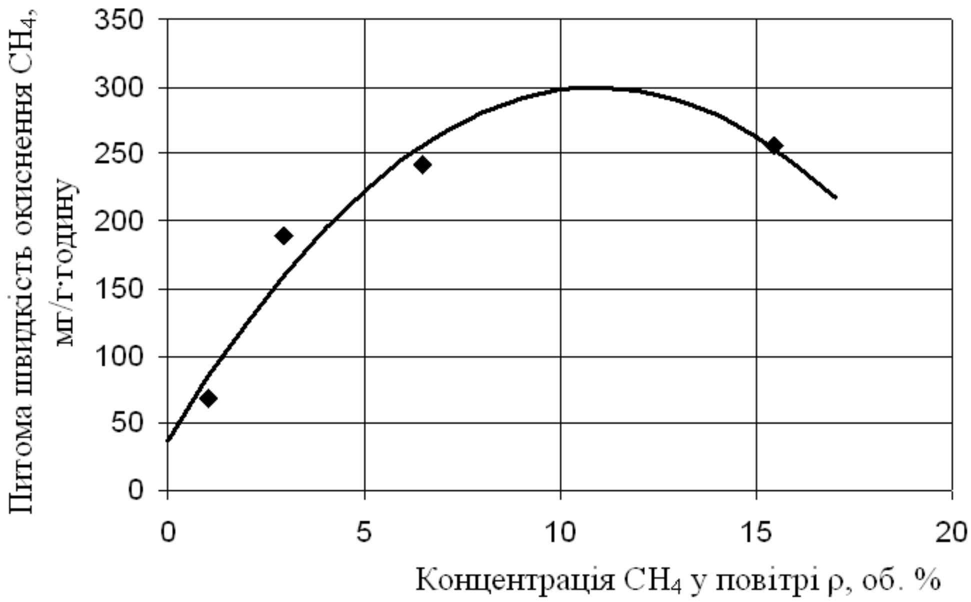


Рис. 5.6. Вплив концентрації CH_4 у повітрі на швидкість біосорбційного окиснення

Одержаний градієнт переконливо показує наявність залежності питомої швидкості окиснення метану від його концентрації у повітряному середовищі біореактора з шаром, що омивається. Взаємна відповідність експериментальних точок (рис. 2) дозволяє з великою мірою достовірності стверджувати наявність максимуму на досліджуваній залежності .

Залежність концентрації CH_4 від тривалості обробки (рис. 5.7) носить слабо криволінійний характер, що підтверджується статистичною обробкою експериментальних даних. При цьому очевидно, що велика частина залежності близька до лінійної та на ній відбувається найбільш інтенсивна зміна концентрації.

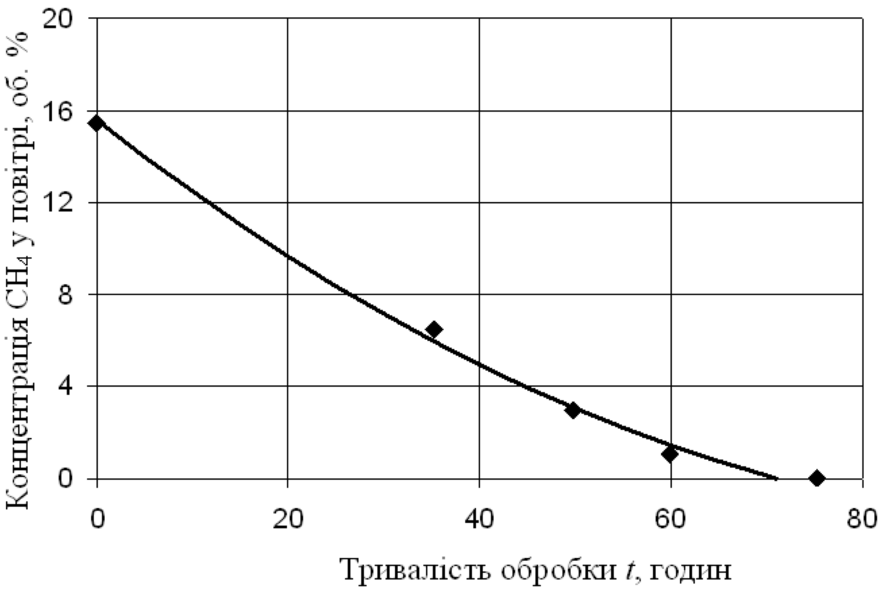


Рис. 5.7. Вплив тривалості обробки на концентрацію CH_4 у повітрі

Так, протягом перших 60 хвилин концентрація зменшилася з 15,5 до 1,0 %, а метан, що залишився, окиснювався протягом 15 хвилин. Після 1 години 15 хвилин обробки газової суміші, що містить метан специфічним мікробіоценозом, було досягнуто зниження концентрації метану з 15 об. % до 0. Максимальна питома швидкість окиснення метану досягла 260 мл/г·год.

За результатами експериментальних досліджень [17] отримано універсальну формулу макрокінетичної математичної моделі, яка адекватно описує процес деструкції метану мікроорганізмами, а саме:

$$V_\rho = a\,\rho^b\,\mathrm{e}^{-c\rho}, \qquad (5.1)$$

де a, b, c – емпіричні коефіцієнти;

V_ρ – залежність питомої швидкості окиснення від концентрації забруднення, мл/г · год.;

ρ – концентрація забруднення, г/м^3.

З даної формули макрокінетичної математичної моделі витікає, що існує лімітуюча гранична питома швидкість окиснення.

Лімітуючу граничну питому швидкість окиснення можна трактувати як швидкість окиснення, яку могли б забезпечувати мікроорганізми під дією тільки чинника живлення.

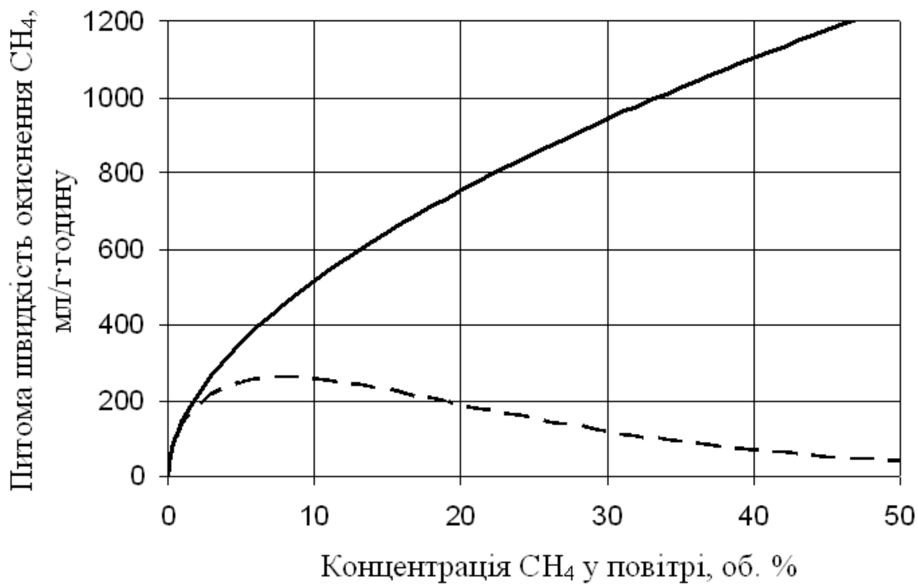


Рис. 5.8. Співвідношення між фактичною питомою швидкістю фактичного біосорбційного окиснення V_ρ (пунктирна лінія) і її лімітуючим граничним значенням $V_л$ (суцільна лінія)

Як показано на рис. 5.8, при збільшенні концентрації метану, який є харчовим ресурсом для бактерій, лімітуюча гранична швидкість окиснення безперервно зростає, але із вбиваючою інтенсивністю.

Шкідлива речовина, що видаляється, у даному процесі є не тільки харчовим ресурсом, але і середовищем незаселеним мікроорганізмами. Тому, коефіцієнт інгібування можна трактувати як кількісну оцінку впливу чинника незаселеного середовища. З даних рис. 5.9 витікає, що збільшення вмісту метана одночасно із збільшенням ресурсу живлення погіршує незаселене мікроорганізмами середовище. Цікаво відзначити, що при стовідсотковому вмісті метану, розрахунковий коефіцієнт інгібування практично дорівнює нулю.

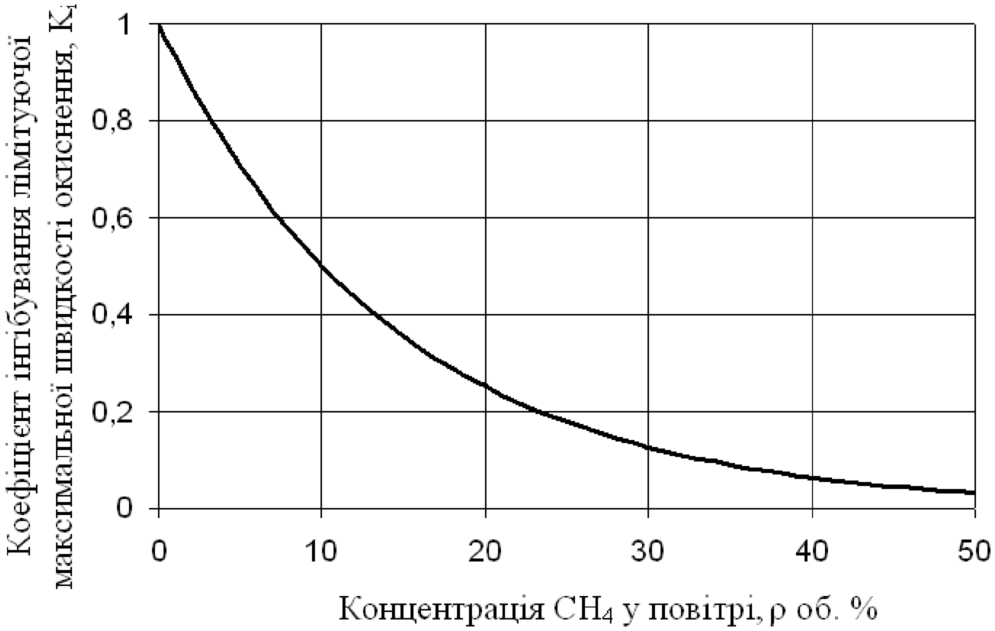


Рис. 5.9. Вплив концентрації CH_4 у повітрі на коефіцієнт інгібування K_i лімітуючої граничної швидкості окиснення.

Таким чином, у даних процесах біохімічного очищення, взаємодія двох протиспрямованих чинників – ресурсу живлення та умов незаселеного простору реактора – призводить до появи максимуму на залежності питомої швидкості окиснення від концентрації шкідливої речовини (рис. 5.8), що видаляється. Цей максимум відповідає оптимальному співвідношенню чинників живлення та незаселеного середовища для даного класу мікроорганізмів. При такому підході залежність питомої швидкості окиснення від концентрації шкідливої речовини, що видаляється, можна трактувати як своєрідну модель екології мікроорганізмів в умовах, коли харчовий ресурс робить істотний вплив на якість їх незаселеного середовища.

5.2.2 Очистка від вуглеводнів, добре розчинних у воді

Очищення повітря від похідних нафтопродуктів, добре розчинних у воді, досліджували на прикладі викидів формальдегіду. Ці експерименти моделювали окиснення формальдегіду на етапі регенерації води при детоксикації газоподібних викидів (з концентрацією формальдегіду 50–100 мг/м^3) у біоскрубері, який складається з двох апаратів – абсорбера та аеротенка для регенерації води.

У установці об'ємом 2 дм^3 встановлювали показники біохімічного окиснення формальдегіду в аеробних і анаеробних умовах (рис. 5.10).

Експерименти з біологічного очищенню водного середовища від формальдегіду проводили з вільноплаваючою мікрофлорою. При дослідженні аеробного окиснення формальдегіду в установку через диспергуючий пристрій подавали повітря. Умови дисиміляційної денітріфікації – анаеробного окиснення формальдегіду – забезпечували за рахунок зниження концентрації кисню. Для цього при анаеробному очищенні води від формальдегіду використовували механічне перемішування суміші, мула, що запобігає утворенню газоподібних продуктів, що порушують процес біохімічного окиснення.

Цілий ряд видів мікроорганізмів здатний окиснювати органічні сполуки, не використовуючи кисень в якості кінцевого акцептора протонів, в процесах так званого «анаеробного дихання». Найпоширенішим процесом «анаеробного дихання» є денітріфікація.

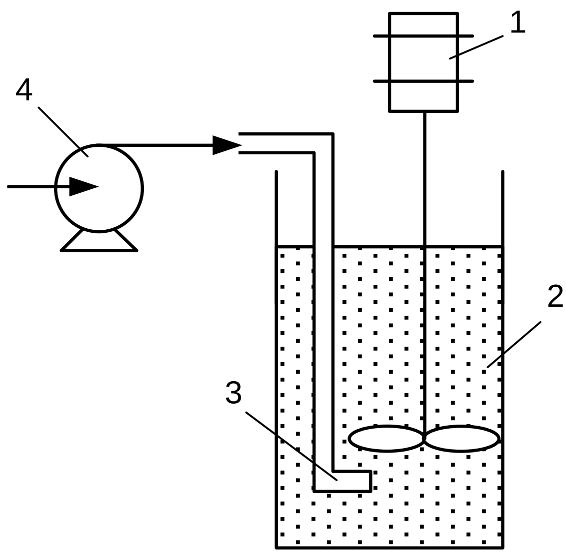


Рис. 5.10. Принципова схема лабораторної установки для біотехнологічного очищення води від формальдегіду в аеробних і анаеробних умовах:
1 – механічна мішалка; 2 – рідина активного мула; 3 – диспергатор;
4 – компресор

До денітрифікації спроможні до 75% видів мікроорганізмів, що здійснюють дихальний метаболізм органічних субстратів [58]. Представлялося доцільним порівняти ефективність аеробного методу біотехнологічного очищення середовища від формальдегіду з ефективністю видалення цього забруднення в анаеробному мікробіологічному процесі – дисиміляційної денітрифікації, в якій кінцевим акцептором протоном, що знімаються з формальдегіду, є нітрат.

Для проведення досліджень активний мул протягом одного місяця адаптували до формальдегіду у водному середовищі, починаючи з концентрації 20 мг/дм^3 і поступово доводячи її до 200 мг/дм^3. У водне середовище (водопровідну воду) вводили біогенні елементи – азот і фосфор ($(NH_4)_2SO_4$ і KH_2PO_4 – по 200 мг/дм^3). Концентрація біомаси при дослідженні кінетичних характеристик аеробного окиснення складала 2,3 г/дм^3.

Формування денітрифікуючого мікробіоценозу виконали шляхом автоселекції з активного мула в середовищі, що містить формальдегід і біогенні елементи у складі солей середовища Ворошилової і Діанової, рекомендованої для інтенсифікації мікробіологічної деструкції формальдегіду. Додатково в середу вводили $NaNO_3$ для створення співвідношень ХПК: $N\text{-}NO_3$ рівного 6:1. Концентрація біомаси при анаеробному окисненні складала 2,2 г/дм^3. Мікробіологічні характеристики мікробіоценозу мула, сформованого шляхом автоселекції представлені табл. 5.3.

Таблиця 5.3 – Концентрація мікроорганізмів різних еколого-трофічних груп в мікробіоценозі, селекціонованому для окиснення формальдегіду

Еколого-трофічна група	Концентрація, кл/г сухої речовини
Сапрофіти	10^9
Метилотрофні бактерії	10^{10}
Нітрифікуючі бактерії першої фази нітріфікації	10^3

Концентрація формальдегіду у водному середовищі, рівна 1 г/дм^3, відповідала 50 г/дм^3 формальдегіду в газоповітряному середовищі [22].

Результати експериментального дослідження аеробного мікробіологічного окиснення формальдегіду представлені на рис. 5.11, 5.12. Дані експеримен-

ту свідчать про те, що концентрація формальдегіду протягом восьми годин знижувалася за практично лінійним законом з 1000 до приблизно 250 мг/дм^3 (рис. 5.12).

Із-за зміни концентрації близького до лінійної, питома швидкість аеробного окиснення формальдегіду слабо змінювалася в досліджуваному діапазоні концентрацій (рис. 5.11) . Разом з тим, результати статистичної обробки указують на наявність залежності з максимумом. Середня питома швидкість аеробного окиснення формальдегіду складала в експерименті 40 мг/г за годину .

Результати експериментального дослідження анаеробного мікробіологічного окиснення формальдегіду представлені на рис. 5.13, 5.14. Одержані дані свідчать про те, що протягом чотирьох годин відбулося повне окиснення початкової концентрації   формальдегіду, рівної 1400 мг/дм^3 (рис. 5.14). При цьомудосліджувана залежність характеризується істотною нелінійністю в кінці процесу, що підтверджується порівнянням даних статистичної обробки .

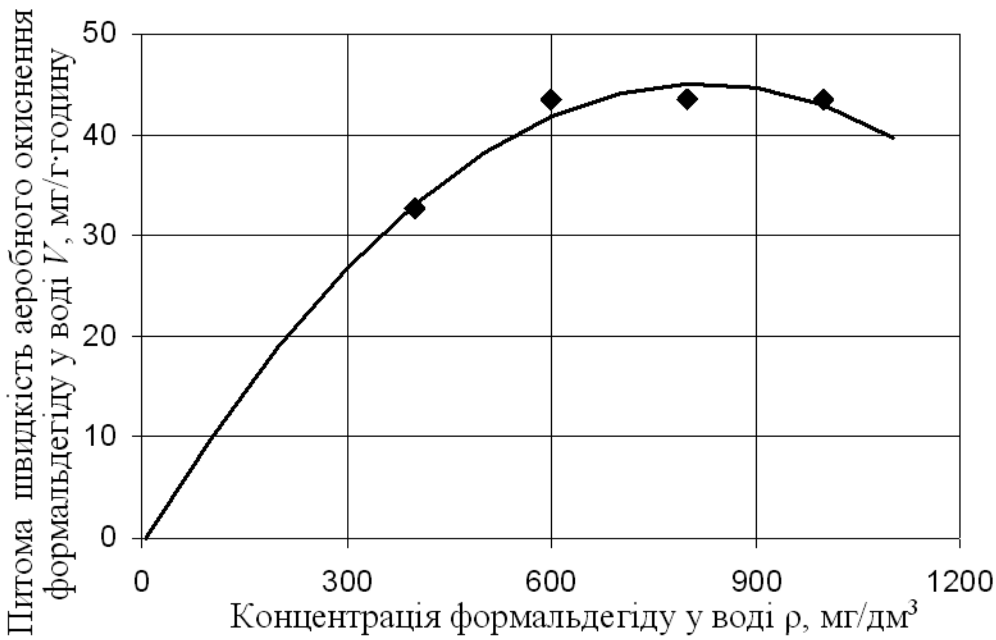


Рис. 5.11. Вплив концентрації формальдегіду у воді на швидкість аеробного біосорбційного окиснення

Мінімальна питома швидкість анаеробного окиснення   формальдегіду спостерігалася при малих концентраціях і складала 50 мг/г на годину. Із збільшенням концентрації питома швидкість окиснення зростала до максимальних значень, що перевищують 270 мг/г на годину (рис. 5.13). Значна зміна питомої

швидкості анаеробного окиснення формальдегіду свідчить про наявність залежності вигляду «питома швидкість – концентрація» в даному процесі. Використання статистичних оцінок в даному випадку некоректно із-за рівності кількості експериментальних крапок числу коефіцієнтів в рівнянні регресії. Проте, одержана на основі рівняння регресії розрахункова крива (рис. 5.13), має максимум в діапазоні експериментальних даних .



Рис. 5.12. Вплив тривалості обробки на концентрацію формальдегіду у воді

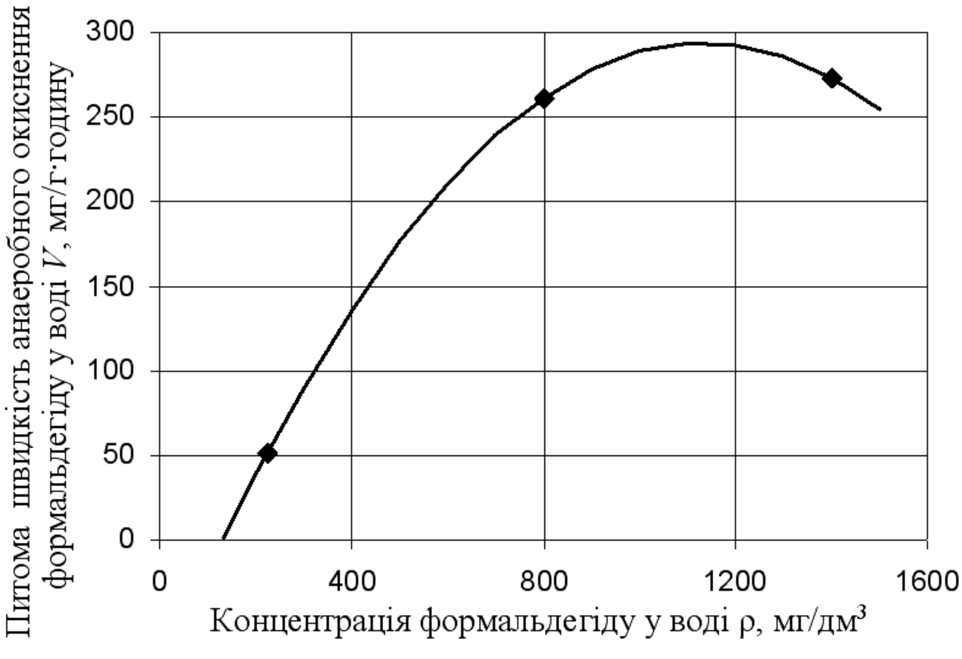


Рис. 5.13. Вплив концентрації формальдегіду у воді на швидкість анаеробного біосорбційного окиснення

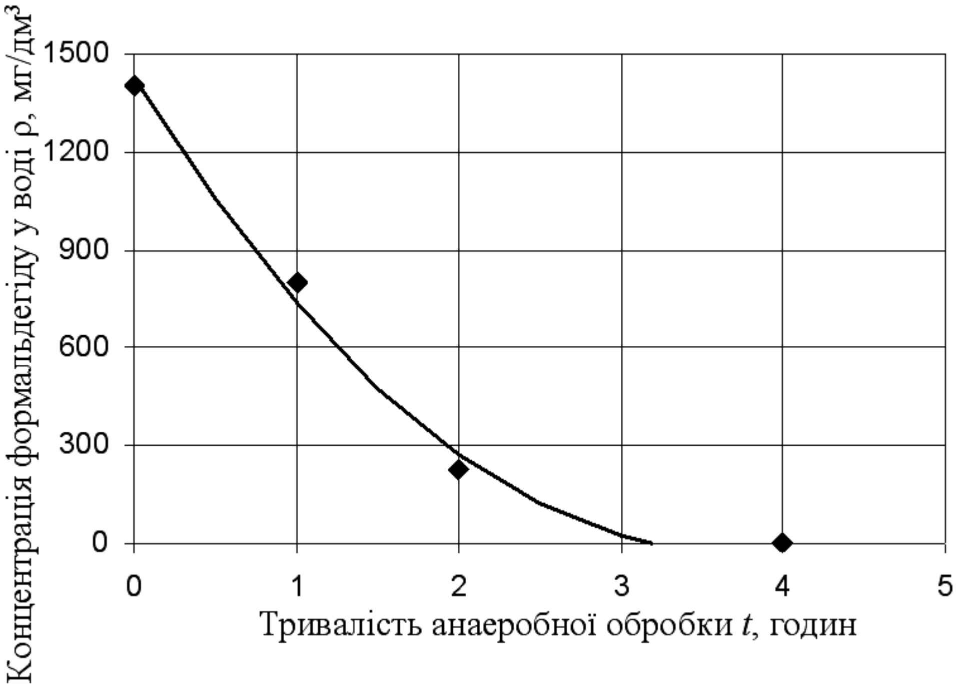


Рис. 5.14. Вплив тривалості обробки на концентрацію формальдегіду у воді

Порівняння отриманих результатів для двох біохімічних процесів дозволяє зробити висновок про значно більшу ефективність анаеробного окиснення формальдегіду в порівнянні з аеробним. Максимальна питома швидкість мікробіологічного анаеробного окиснення формальдегіду більш ніж в шість разів перевищує значення цього параметра в аеробному процесі.

В цілому, проведений комплекс експериментів дозволяє зробити деякі узагальнення про характер зміни параметрів в процесі біотехнологічного очищення.

Залежність вигляду «концентрація – тривалість обробки» на значній частині діапазону може бути описана прямою лінією. У області малих концентрацій більшою чи меншою мірою з'являється викривлення, надаючи кривій вигляду гіперболи і, тим самим, збільшуючи тривалість обробки, необхідну для повного видалення забруднення. При цьому простота зовнішнього вигляду залежності не являтся підтвердженням простоти її дійсної структури. Поліном другого ступеня і, тим більше, лінійна залежність не можуть моделювати складний внутрішній зміст процесів біохімічної очистки і тому не придатні для їх опису.

Статистична значущість опису кривих вигляду «питома швидкість – концентрація» поліномом другого ступеня доводить тільки наявність функціонально залежності з максимумом. Рівняння регресії у вигляді полінома другого ступеня в загальному випадку не відповідає очевидній умові проходженню кривої через початок координат. При нульовій концентрації питома швидкість

окиснення дорівнює нулю, оскільки окиснювана речовина відсутня. Структура емпіричної залежності «питома швидкість – концентрація» повинна не тільки адекватно описувати експериментальні, але і в компактній формі на макро рівні відображати зміст кінетики біохімічного процесу.

5.3 Практичні рекомендації щодо проектування технологічних процесів біохімічного очищення

Динаміка зниження концентрації формальдегіду в аеробному та анаеробному процесі представлена на рис. 5.15. Після 8 годин обробки формальдегіду (вихідна концентрація у воді 1000 мг/дм^3) в аеробному процесі ефект очистки склав 75 %. Концентрація формальдегіду мала чітку тенденцію до зниження та досягнення норм ГДК за 20 годин обробки. При обробці формальдегіду (вихідна концентрація у воді 1400 мг/дм^3) в анаеробному процесі специфічним мікробіоценозом стовідсотковий ефект очистки був досягнутий за 4 години. Середня питома швидкість аеробного окиснення формальдегіду – 40 мг/г·год, була значно нижче цього показника при анаеробному окисненні формальдегіду в процесі денітрифікації – 160 мг/г·год. Максимальна питома швидкість біотехнологічного анаеробного окиснення формальдегіду більш як у 6 разів перевищувала значення цього параметру в аеробному процесі. Отже, для біотехнологічної очистки газоподібних викидів від формальдегіду на стадії регенерації води можна рекомендувати анаеробний процес, як такий, що дозволяє значно пришвидшити доведення екологічно небезпечної концентрації формальдегіду до встановлених норм ГДК. При цьому анаеробна детоксикація формальдегіду дозволяла вести обробку більш концентрованих розчинів порівняно з аеробним процесом, тобто приблизно в 1,5 рази зменшити витрати чистої води на абсорбцію. Експлуатаційні витрати на додатковий реагент – $NaNO_3$ (у якості якого можна використовувати мінеральне добриво), компенсуються виключенням витрат на електроенергію.

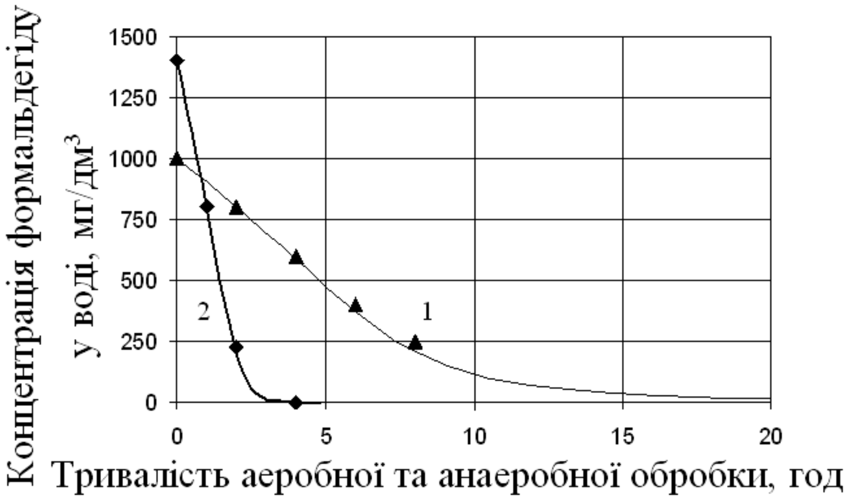


Рис. 5.15. Вплив тривалості аеробної (1) та анаеробної обробки (2) на концентрацію формальдегіду в воді

Математична модель розробленого методу біотехнологічної детоксикації формальдегіду базується на системі рівнянь моделі Моно, яка широко використовується при оптимізації систем біологічної очистки стічних вод. Моделювання процесу вилучення формальдегіду в анаеробних умовах на етапі регенерації води включає в себе: моделювання процесу біохімічного вилучення формальдегіду; моделювання процесу біосинтезу; моделювання процесу денітрифікації. Математична модель біохімічного окиснення формальдегіду у процесі денітрифікації у біоскрубері періодичної дії на етапі регенерації води, має вигляд наступної системи рівнянь:

$$\left\{ \frac{\partial S}{\partial t} = r_S; \quad \frac{\partial N}{\partial t} = r_N; \quad \frac{\partial X_1}{\partial t} = r_{X1}; \quad \frac{\partial X_2}{\partial t} = r_{X2}., \right. \qquad (5.2)$$

де S – концентрація формальдегіду у ємності для регенерації (ХСК), мг/дм^3; N – концентрація нітратного азоту у ємності для регенерації, мг/дм^3; X_1 – концентрація мікроорганізмів, які використовують розчинений кисень для біохімічного окиснення формальдегіду, мг/дм^3; X_2 – концентрація денітрифікуючих мікроорганізмів, які використовують зв'язаний кисень нітратів для біохімічного окиснення формальдегіду, мг/дм^3; t – час протікання процесу очистки в апараті, с; r_S – швидкість зміни концентрації формальдегіду, г/дм^3·с; r_N – швидкість зміни концентрації N-нітратів, г/дм^3·с; r_{X1} – швидкість зміни концентрації мікроорганізмів, які використовують розчинений кисень для біохімічного окиснення формальдегіду, г/дм^3·с; r_{X2} – швидкість зміни концентрації денітрифікуючих мік-

роорганізмів, які використовують кисень нітратів для біохімічних перетворень, г/дм^3·с.

Для знаходження рішення системи рівнянь (5.2) визначали швидкості r_S, r_N, r_{X1} та r_{X2}. Було знайдено рівняння, за якими можна визначити означені швидкості:

$$r_S = -\frac{\mu_{Hmax}X_H}{Y_H}\left(\frac{S}{K_S+S}\right)\left(\frac{O_2}{K_{O_2}+O_2}\right) - \frac{\eta\mu_{Hmax}X_H}{Y_H}\left(\frac{S}{K_S+S}\right)\left(\frac{N}{K_N+N}\right)\left(\frac{K_{O_2}}{K_{O_2}+O_2}\right) + \alpha_S b_1 X_H, \quad (5.3)$$

$$r_N = -\frac{\eta\mu_{Hmax}X_H}{Y_D}\left(\frac{S}{K_S+S}\right)\left(\frac{N}{K_N+N}\right)\left(\frac{K_{O_2}}{K_{O_2}+O_2}\right) - K_{DE}X_H\left(\frac{S}{K_S+S}\right)\left(\frac{K_{O_2}}{K_{O_2}+O_2}\right), \quad (5.4)$$

$$r_{X1} = \mu_{H1max}X_{H1}\left(\frac{S}{K_S+S}\right)\left(\frac{O_2}{K_{O_2}+O_2}\right) - b_{11}X_{H1}, \quad (5.5)$$

$$r_{X2} = \mu_{H2max}X_{H2}\left(\frac{S}{K_S+S}\right)\left(\frac{N}{K_N+N}\right)\left(\frac{K_{O_2}}{K_{O_2}+O_2}\right) - b_{12}X_{H2}, \quad (5.6)$$

де η – безрозмірний параметр, який враховує зменшення швидкості росту мікроорганізмів в процесі денітрифікації; μ_{Hmax} – максимальна питома швидкість росту біомаси, діб$^{-1}$; μ_{H1max} – максимальна питома швидкість росту біомаси мікроорганізмів, які використовують розчинений кисень, діб$^{-1}$; μ_{H2max} – максимальна питома швидкість росту біомаси мікроорганізмів, які використовують зв’язаний кисень нітратів, діб$^{-1}$; α_S – частка органіки, яка міститься у біомасі та швидко виділяється у розчин після відмирання, мг/мг; K_{DE} – константа питомої швидкості видалення нітратів у процесі ендогенного дихання, діб$^{-1}$; K_S – константа напівнасичення за субстратом, мг/дм^3; K_N – константа напівнасичення за нітратами, мг/дм^3; K_{O_2} – константа напівнасичення за розчиненим киснем, мг/дм^3; Y_H – економічний коефіцієнт, який враховує утилізацію органічних сполук у процесі приросту біомаси мікроорганізмів, мг/мг; Y_D – економічний коефіцієнт, який враховує утилізацію нітратів у процесі приросту біомаси мікроорганізмів, мг/мг; O_2 – концентрація розчиненого кисню, мг/дм^3; b_1 – константа питомої швидкості відмирання мікроорганізмів, діб$^{-1}$; b_{11} – константа питомої швидкості відмирання мікроорганізмів, які використовують розчинений кисень, діб$^{-1}$; b_{12} – константа питомої швидкості відмирання мікроорганізмів, які використовують зв’язаний кисень нітратів, діб$^{-1}$; X_H – концентрація мікроорганізмів (адаптованого активного мулу), мг/дм^3.

На рис. 5.16 показано кінетичні криві вилучення формальдегіду залежно від його вихідної концентрації, розраховані за наведеною системою рівнянь (5.2).

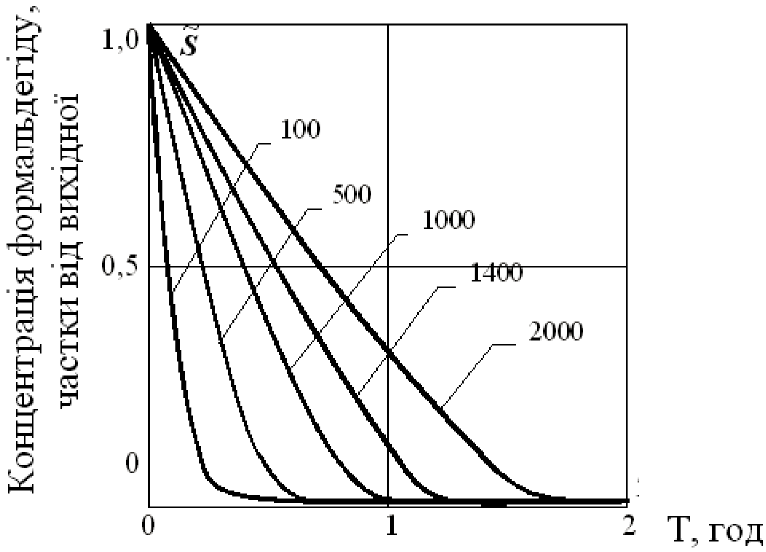


Рис. 5.16. Кінетичні криві видалення субстрату залежно від його початкової концентрації при X_0=2200 мг/дм^3, N_0=500 мг/дм^3

Для розрахунку питомої швидкості детоксикації формальдегіду в анаеробних умовах шляхом денітрифікації використовували математичну модель, яка також базується на кінетиці Моно та застосовується для опису процесів очистки стічних вод шляхом денітрифікації, й константи (табл. 5.4):

$$\rho_{ф\,д} = \rho_{max\,д} \frac{S}{S + K_S} \cdot \frac{N}{N + K_N} \cdot 10^{k_T(T-20)} a_{pH\,д} \cdot \frac{K_{O_2}}{O_2 + K_{O_2}}, \tag{5.7}$$

де $\rho_{ф\,д}$– питома швидкість детоксикації формальдегіду шляхом денітрифікації, мг/г·год; $\rho_{max\,д}$– максимальна питома швидкість детоксикації формальдегіду шляхом денітрифікації, мг/г·год; k_T – температурна константа; T – температура, ^{0}C; $a_{pH\,д}$– коефіцієнт залежності розвитку денітрифікуючого мулу від pH.

Значення біокінетичних констант та коефіцієнтів (одержаних в експериментальних дослідженнях та взятих з науково-технічної літератури), які використали в математичних моделях детоксикації формальдегіду шляхом денітрифікації та детоксикації метану, наведені в табл. 5.4.

Таблиця 5.4 – Стехіометричні, кінетичні, фізіологічні константи та коефіцієнти біотехнологічної детоксикації формальдегіду та метану

Показники	Значення	
	Формальдегід	Метан
K_{DE}, діб$^{-1}$	0,024	–
K_S/ $K_{S\ м}$, мг/дм^3	100 – 130*	12
K_N, мг/дм^3	25*	–
K_{O_2}, мг/дм^3	1*	Не визначали
α_S, мг/мг	0,9	Не визначали
b_1, діб$^{-1}$	0,24	Не визначали
Y_H/ $Y_м$, мг/мг	0,3 – 0,55*	0,76
Y_D, мг/мг	0,9*	–
$\mu_{H\ max}$/ $\mu_{м\ max}$, діб$^{-1}$	2,2 – 2,4; 3*	3,1
η	0,8	–
$\rho_{max\ D}$/ $\rho_{max\ м}$, мг/г·год	295	192
K_T	0,03	0,03
K_2	Не визначали	1
K_3	Не визначали	1

**дані науково-технічної літератури*

На підставі проведених досліджень було розроблено біотехнологічний процес анаеробної детоксикації формальдегіду в біоскрубері на стадії регенерації води, який дозволяє довести концентрацію формальдегіду в газоподібних викидах до встановлених норм ГДК і конвертувати його в екологічно безпечні сполуки. Цей процес рекомендовано для впровадження підприємствам ТОВ «Градієнт Груп» та ТОВ «Гурман» (м. Харків). Також було розроблено технологічні пропозиції щодо інтенсифікації очищення газоподібних викидів з каналізаційних мереж, які рекомендовано для впровадження в ДКП «Харківкомуночиствод» (м. Харків), а також пропозиції щодо використання очисного устаткування очищення викидів, які утворюються в цехах парфумерної промисловості.

Практичні рекомендації та технологічні пропозиції щодо захисту повітряного середовища від екологічно-небезпечних одновуглецевих сполук – формальдегіду та метану наведені на рис. 5.17 та 5.18.

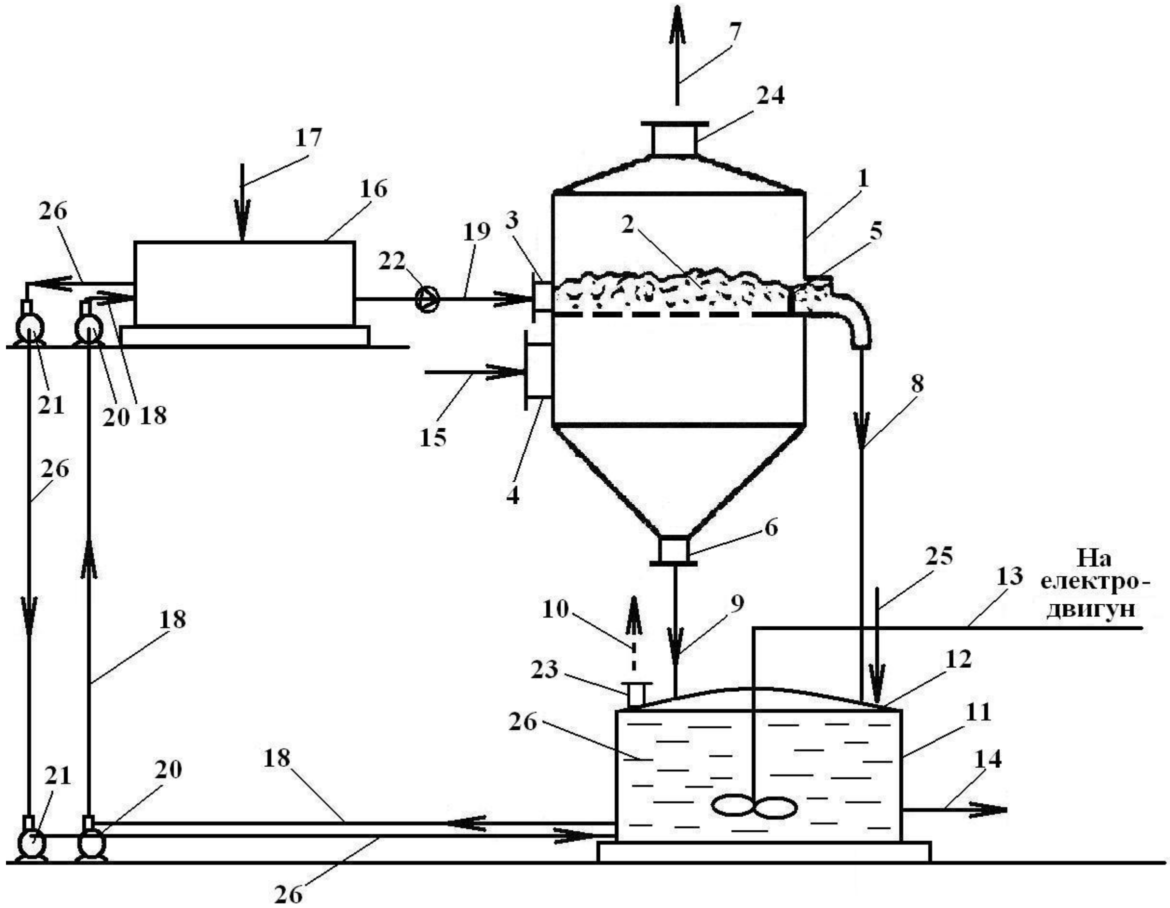


Рис. 5. 17. Схема біотехнологічної детоксикації формальдегіду в газоподібних викидах у біоскрубері: 1 – барботажний пінний скрубер; 2 – тарілка; 3 – штуцер для постачання води; 4 – патрубок для введення газу, який забруднений формальдегідом; 5 – поріг; 6 – зливний штуцер; 7 – очищений від формальдегіду газ; 8 – основна частина забрудненої формальдегідом води; 9 – частина води, яка залишилась (витік), та є забрудненою формальдегідом; 10 – гази, які утворюються при окисненні формальдегіду; 11 – ємність з вільноплаваючим денітрифікуючим мікробіоценозом (активний мул); 12 – кришка; 13 – механічна мішалка; 14 – вода, яка пройшла біотехнологічну детоксикацію; 15 – забруднений формальдегідом газ; 16 – осаджувальна ємність; 17 – свіжа вода; 18 – активний мул з водою; 19 – освітлена вода, 20, 21 – центробіжні насоси; 22 – насос для постачання освітленої води, 23 – патрубок для відведення газів 10; 24 – патрубок для відведення газу 7; 25 – розчин $NaNO_3$; 26 – денітрифікуючий мікробіоценоз

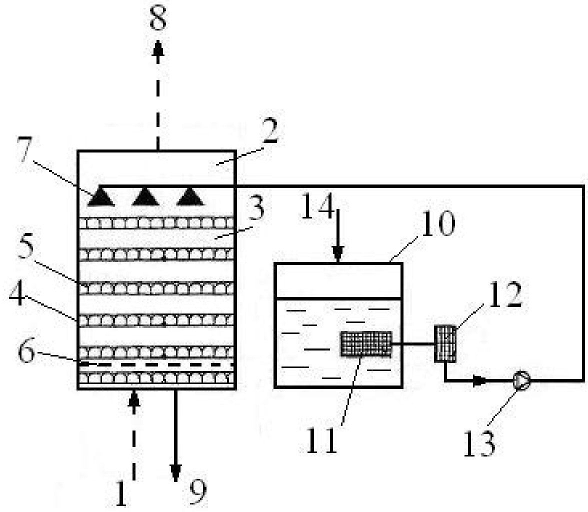


Рис. 5.18. Схема двосекційного біореактора з шаром, що омивається, для детоксикації метану та супутніх йому сполук в газоподібних викидах з каналізаційних мереж : 1 – газоподібні викиди з каналізаційних мереж, які містять метан та супутні йому гази; 2 – верхня (друга) секція двосекційного біореактору; 3 – двосекційний біореактор з шаром, що омивається; 4 – нижня (перша) секція двосекційного біореактору; 5 – завантаження з лавсанових йоршів, на якому імобілізований спеціалізований мікробіоценоз; 6 – умовна межа між першою та другою секціями біореактору; 7 – форсунки для постачання поживного середовища; 8 – очищений газ; 9 – зливна вода; 10 – бак, куди надходить поживне середовище; 11 – грубий фільтр; 12 – тонкий фільтр; 13 – насос; 14 – поживне середовище

Загалом розроблені методи, що забезпечують зниження концентрацій формальдегіду та метану в газоподібних викидах до нормативів ГДК, мають екологічні переваги порівняно з існуючими технологіями.

Список використаної літератури до розділу

1. Мякенький В. И. Микробиологическое окисление метана угольных шахт / В. И. Мякенький, И. К. Курдиш. – К.: Наук. думка, 1991. – 148 с.

2. Peinado P. A. A new immobilization method and their application / P. A. Peinado, J. J.Moreno, J. M. Villaba et all // Enzyme Microb Tech. – 2006. – Vol. 40. – pp. 79-84.

3. Abbasi T.. Sources of Pollution in Rooftop Rainwater Harvesting Systems and Their Control / T. Abbasi, S. A. Abbasi // Environmental Science and Technology. – 2011. – pp. 2097-2167.

4. Yang J.Impact of Na+ on Biological Wastewater Treatment and the Potential of Anaerobic Membrane Bioreactors: A Review / Jixiand Yang, Henri Spanjers, David Jeison & Jules B. Vanlier // Environmental Science and Technology. – 2013. – pp. 2722-2746.

5. Papirio S. Acid Mine Drainage Treatment in Fluidized-Bed Bioreactors by Sulfare-Reducing Bacteria: A Critical Review / S. Papirio, D. K. Villa-Gomez, G. Esposito, F. Pirozzi & P. N. L. Lens // Environmental Science and Technology. – 2012. – pp. 2545-2580.

6. Mehmet A. Oturan Advanced Oxidation Processes in Water / Mehmet A. Oturan & Jean-Jacques Aaron // Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. Environmental Science and Technology. – 2014. – pp. 2577-2641.

7. Kennes C. Bioprocesses for air pollution control / C. Kennes, E. R. Rene, M. C. Veiga // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2009. – Vol. 84, Issue 10. – P. 1419–1436.

8. Шестопалов О. В. Аналіз існуючих процесів та апаратів біологічної очистки газових викидів / О. В. Шестопалов, І. В. Пітак // Технологический аудит и резервы производства. – 2014. – № 3.5. – С. 49-52.

9. Seedorf J. Biological exhaust air treatment systems as a potential microbial risk for farm animals assessed with a computer simulation / J. Seedorf // Journal of the Science of Food and Agriculture. – 2013. – Vol. 93, Issue 12. – Pp: 3129–3132,

10. Iranpour R. Literature review of air pollution control biofilters and biotrickling filters for odor and volatile organic compound removal / R. Iranpour, Huub H. J. Cox, A. Marc // Environmental Progress & Sustainable Energy. – 2005. – Vol. 24, Issue 3. – Pp. 254–267.

11. Balsam T. Mohammad Mesophilic and thermophilic biotreatment of BTEX-polluted air in reactors / Balsam T. Mohammad, María C. Veiga and Christian Kennes, María C. Veiga and Christian Kennes //Biotechnology and Bioengineering. – 2007. – Vol. 97, Issue 6. – Pp. 1423–1438.

12. Carbon disulfide biofiltration: Influence of the accumulation of biodegradation products on biomass development / Naiara Rojo, Raul Muñoz, Gorka Gallastegui, Astrid Barona, Luis Gurtubay, Francesc X. Prenafeta-Boldú and Ana Elías // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2012. – Vol. 87, Issue 6. – Pp. 764–771.

13. Malhautier L. Treatment of complex gaseous emissions emitted by a rendering facility using a semi-industrial biofilter / L. Malhautier, S. Cariou,

P. Legrand, E. Touraud, P. Geiger and J. L. Fanlo // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2014. doi: 10.1002/jctb.4593

14. Engesser K.-H. Microbiological Aspects of Biological Waste Gas Purification / Karl-Heinrich Engesser, Thorsten Plaggemeier // Biotechnology: Environmental Processes III. – 2008. –Volume 11c. – Pp. 275–302.

15. Banerle V. Biologishe abluftreinigung mit hilfe eines menartigen permationsreuctoru / V. Banerle, H. Fisher, D. Baroltki // Stand-Reinhaitung der luft. – 1986. – Vol. 46, Issue 5. – P. 233-235.

16. Don T. A. Biofiltrutie - ein milieu lijhe effectieve en relatief geedjie mamier van luchtreingung / T. A. Don // Innovative. – 1983. – Vol. 13, Issue 53. – P. 4-5.

17. Gabrieland D. Technical and economical analysis of the conversion of a ful-scale scrubber to a biotrickling filter for odour control / D. Gabrieland, M. A. Deshusses // Water Sciense and Technology. Portland: IWAPublishing. – 2004. – Vol. 4. – P. 309–318.

18. Londong J. Strategies for optimized nitrate reduction with primary denitrification / J. Londong // Water Sciense and Technology. Portland: IWAPublishing. – 1992. – Vol. 5-6. – P. 1087–1096.

19. Sotomayor O. A. Z. A simulation benchmark to evaluate the perfomance of advanced control techniques in biological wastwater treatment plant / O. A. Z. Sotomayor, S. W. Park, C. Garc // Brazilian Journal of Chemical Engineering. – 2001. – Vol. 18, Issue 1.

20. Wentzel M. C. Processes and modeling of nitrification-denitrification biological excess phosphorus removal systems – a review / M. C. Wentzel, G. A. Ekama, G. V. R. Marais // Water Sciense and Technology. Portland: IWAPublishing. – 1992. – Vol. 6. – P. 59–82.

21. Jan R. Bath experiment on H2S degradation by bacteria immobilised on activated carbons / R. Jan, V. L. Ng, X. G. Chen, A. L. Geng, W. D. Gouhd, H. Q. Duan, D. T. Ling, L. C. Koe // Water Sciense and Technology. – Portland: IWAPublishing. – 2004. – Vol. 4. – P. 299–308.

22. Barbosa V. L. Hydrogen sulphide removal by activated sludge diffusion / V. L. Barbosa, D. Dufol, J. L. Callan, R. Sneath, R. M. Stuetz // Water Sciense and Technology. Portland: IWAPublishing. – 2004. – Vol. 4. – P. 199–205.

23. Кричковська Л. В. Процеси та апарати біологічної очистки та дезодорації газоповітряних викидів: монографія / Л. В. Кричковська, О. В. Шестопалов, Г. Ю. Бахарєва, К. В. Слісь. – Харків: НТУ «ХПІ», 2013. – 200 с.

24. Кричковська Л. В. Проектні рішення у розробці апаратів біологічної очистки газоподібних викидів: монографія / Л. В. Кричковська, Л. А. Васько-вець, І. В. Гуренко та ін.; за ред. проф. Л. В. Кричковської. – Харків: НТУ «ХПІ», 2014. – 208 с.

25. Бахарєва Г. Ю. Розробка макрокінетичної моделі процесу біологічної очистки газоповітряних сумішей / Г. Ю. Бахарєва, О. В. Шестопалов, Є. О. Семенов, Н. О. Букатенко // Scientific Journal «ScienceRise». – Харків: Технологічний центр, 2015. – №2/2(7) – С. 12–15.

26. Кузнецов С. И. Методы изучения водных микроорганизмов / С. И. Кузнецов, Г. А. Дубинина – М.: Наука, 1989. – 286 с.

27. Шестопалов О. В. Біологічна очистка та дезодорація газоповітряних викидів: навч. посіб. / Шестопалов О. В., Бахарєва Г. Ю., Філенко О. М. та ін. – Х. : НТУ «ХПІ», 2015. – 116 с.

28. Рябкин М. В. Очистка газовоздушного потока от соединений фенол-формальдегидного ряда биофильтрацией / М. В. Рябкин, В. Н. Смирнов, А. Ю. Винаров // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2001. – № 4. – С. 36-39.

29. Рябкин М. В. Технология биоутилизации фенольных загрязнений / М. В. Рябкин, В. Н. Смирнов, А. Ю. Винаров // Новые технологии. – 2002. – № 2. – С 7-9.

30. Рябкин М. В. Изучение факторов влияющих на кинетику биодеграда-ции фенольных соединений бактериальной ассоциацией / М. В. Рябкин, В. Н. Смирнов, Л. А. Чурмасова, А. Ю. Винаров // Биотехнология. – 2002. – № 5. – С. 46-49.

31. Шестопалов О. В. Біологічна очистка та дезодорація газоповітряних викидів : навч. посіб. / О. В., Шестопалов, Г. Ю., Бахарєва, О. М. Філенко та ін.– Х.: НТУ «ХПІ», 2015. – 116 с.

32. Бахарева А.Ю. Использование биотехнологического метода для очистки промышленных газообразных выбросов от H_2S, NH_3 и SO_2 / А.Ю. Бахарева, В.А. Юрченко // Східно – Європейський журнал передових технологій. – Харків: Технологічний центр. – 2005. – № 5/1(17). – С. 95 – 99.

РОЗДІЛ 6. БІОЛОГІЧНІ МЕТОДИ МОНІТОРИНГУ ЗАБРУДНЕННЯ НАФТОПРОДУКТАМИ

6.1 Необхідність застосування біологічних методів моніторингу забруднення навколишнього середовища

Недоліком фізико-хімічних методів є неможливість оцінки реальних біологічних ефектів як окремих забруднюючих речовин, так і їх комплексів, а також продуктів їх трансформації і метаболізму. Крім того, число хімічних сполук, зокрема нафтопродуктів, що забруднюють довкылля, таке велике, що важко піддається контролю, і перспектива в цьому відношенні дуже песимістична. В даний час, за оцінками деяких фахівців, контролюється всього близько 0,3 % хімічних речовин, що поступають в навколишнє середовище [1].

Зараз вже стало ясно, що застосування тільки аналітичної хімії і розрахункових методів встановлення шкідливої дії на екосистеми мають серйозні недоліки:

– ГДК розроблялися з розрахунку дії кожного токсиканта окремо від інших. Даючи висновок на основі вмісту в досліджуваній пробі пріоритетних забруднювачів, аналітик може констатувати тільки перевищення їх змісту величини ГДК. При цьому, як подіє на екосистему поєднання всіх шкідливих елементів ніхто не може сказати;

– розробка нормативів ГДК, ПДС і т.д. вимагають великої кількості експериментів, тобто великих витрат часу і грошей. Це не дозволяє оперативно розробляти нормативи для нових речовин і їх похідних. Через це синтез нових речовин і матеріалів і застосування їх в промисловості важко;

– останнім часом відбувається активний розвиток нанотехнологій. З погляду хімічного складу самі речовини не змінилися, зменшилися лише розміри частинок і змінилася їх форма. При цьому наночастки мають відмінні від нормального стану речовини фізичні властивості, можуть проникати через шкірні покриви і мембрани кліток.

Сьогодні у всьому світі для оцінки інтегральної (загальної) токсичності відходів різного походження і картування забруднених територій разом з методами хімічного аналізу застосовуються методи біомоніторингу. Біомоніторинг – система спостережень, оцінки і прогнозу різних змін в біоті, викликаних чинниками антропогенного походження. Біомоніторинг робить можливою пряму оцінку якості середовища. Основним завданням біологічного моніторингу є спостереження за рівнем забруднення біоти з метою розробки систем раннього прогнозування змін якості середовища. Методами біомоніторинга є: біоіндикація і біотестування, які останнім часом найширше використовуються для оцінки стану водних екосистем [2].

Біотестування – це процедура встановлення токсичності середовища за допомогою тіста-об'єктів, що сигналізує про небезпеку незалежно від того, які речовини і в якому поєднанні викликають зміни життєво важливих функцій у тіста-об'єктів. І хоча біотестування як прийом оцінки інтегральної токсичності давно відомо і застосовується, в Україні дуже слабо розвинене приладове забезпечення цих методів [3].

Існують різні форми біоіндикації. Якщо дві одинакові реакції викликані різними антропогенними факторами, то говорять про неспецифічну біоіндикацію. Якщо ж ті чи інші зміни можна пов’язати тільки з одним фактором, мова йде про специфічну біоіндикацію.

Якщо біоіндикатор реагує значним відхиленням життєвих показників від норми, то він є чутливим біоіндикатором.

Акумулятивні біоіндикатори, накопичують антропогенну дію без швидких проявів порушень. Таке значне накопичення, забруднення, поступово перевищує нормальний рівень, частіше за все проходить на рівні екофізіологічних або біоценотичних процесів.

В природі всі види біоіндикації включені в ланцюг послідовно протікаючих реакцій і процесів. Якщо антропогенний фактор діє безпосередньо на біологічний елемент, то мова йде про пряму біоіндикацію. Але часто біоіндикація стає можливою лише після зміни стану під впливом інших безпосередньо задіяних елементів. В цьому випадку ми маємо справу з непрямою біоіндикацією і біоіндикатором. Часто бажано завчасно виявити біологічну дію антропогенного фактору, для того щоб при відомих умовах мати можливість впливати на цю дію. Присутність дуже чутливих біоіндикаторів приводить до ранньої індикації, коли реакція проявляється при мінімальних дозах за короткий проміжок часу і

проходить за короткий проміжок часу і проходить у місці дії фактору на елементарні молекулярні і біохімічні процеси.

Сьогодні відомо багато біотестів з використанням різного тіста-об'єктів, починаючи від одноклітинних водоростей, бактерій і простих і закінчуючи високоорганізованими тваринами [4]. Більшість процедур по біотестуванню достатньо тривала за часом і мають значний ряд особливостей їх виконання. Так при проведенні біотестування на простих і дрібних гідробіонтах необхідне строге дотримання зовнішніх умов (співвідношення світових та затемнених періодів, забезпечення постійного струшування або перемішування, підтримка однакового газового складу середовищ і необхідного температурного режиму) в контрольних і всіх тестованих пробах. Типові тест-об’єкти й тест-реакції, що використовуються під час біотестування, наведено в табл. 6.1.

Таблиця 6.1 – Типові тест-об’єкти і тест-реакції, що використовуються під час біотестування

Тест-об’єкт	Тест-реакція
Бактерії: *Bociillus cereus, Beneckea harveyi*	Інтенсивність розмноження, біолюмінесценція, активність окиснювальних ферментів, проникність мембрани, механічна міцність
Гриби й актиноміцети: *Aspergillus niger, Streptomyces otivaceus*	Реакція росту
Водорості: *Scenedesmus quadricuada, Sc.acuminates, Chlorella vulgaris, Euglena gracilis, Dunaliela salina, D. viridis, Nitela flexilis, Phaedactilum tricornuctum, Cladophora Fracta*	Інтенсивність розмноження, рухлива активність, іммобілізація клітин, біоелектричні реакції, фотосинтетична активність клітин, імпеданс суспензії, проникність мембрани, активний транспорт
Найпростіші: *Tetrahymena pyrofornus, Spirostomun ambiguum, Euplotes sp.*	Інтенсивність розмноження, рухлива активність, морфологічні зміни тіла, інтенсивність дихання, активний транспорт
Безхребетні: *Daphnia magna,Hydra attenuate, Hirudo medicinales, Unio tumidus, Eulimnogammarus verecosus, Myzuchopecten yessoensis*	Виживання, інтенсивність дихання та серцебиття, поведінкова реакція
Риби: *Perca fluviatilus, Phoxinus phoxinus, Cyprinus carpio*	Поведінкова реакція, рухлива активність, інтенсивність дихання та серцебиття, зміна пігментації шкіри

– указують джерела надходжень і місця скупчень різного роду забруднень в екологічних системах і можливі шляхи попадання цих речовин в організм людини;

– допомагають нормувати допустиме навантаження на екосистеми, що розрізняються по своїй стійкості до антропогенної дії, оскільки однаковий склад і об'єм забруднень може привести до різних реакцій природних систем в різних географічних зонах;

– роблять необов'язковим застосування дорогих, трудомістких фізичних і хімічних методів для вимірювання біологічних параметрів.

До недоліків можна віднести відсутність кількісної оцінки всіх токсичних речовин, присутніх у середовищі, та можливої взаємодії окремих компонентів токсичних сполук, що містяться в суміші.

Біотестування може використовуватися на різних рівнях організації живого (макромолекула, клітина, орган, організм, популяція, біоцепоз). З підвищенням рівня організації біологічних систем зростає і їх складність, так як одночасно все більше ускладнюються їх взаємозв'язки з факторами місцезнаходження. При цьому біоіндикація на нижчих рівнях діалектично включається в біоіндикацію на вищих рівнях, виступаючи на них в новій якості. В той час як на нижчих рівнях організації біологічних систем переважають прямі і частіше специфічні види біоіндикації на вищих рівнях панує непряма біоіндикація.

6.2. Біологічні методи моніторингу забруднення атмосферного повітря нафтопродуктами

Для моніторингу забруднення атмосферного повітря нафтопродуктами та іншими токсинними речовинами найчастіше використовують дослідження видового складу лішайників. Лишайники являють собою симбіотичні асоціації гриба і водорості. Їхня чутливість до забруднення навколишнього середовища обумовлена кількома причинами [5]. Будь-який вплив, що змінює баланс взаємовідносин симбіонтів, впливатиме і на життєздатність усього симбіотичного організму. Чутливість лишайників як біоіндикаторів також пов'язана із низькою здатністю до регенерації після пошкодження, це зумовлене повільним наростанням внаслідок низької інтенсивності фотосинтезу. Відсутність у лишайників органів водо- і газообміну (продихів і кутикули) є причиною слабкої здатності до авторегуляції та сильної залежності від фізико-хімічних особливостей середовища. Як наслідок, шкідливі речовини з оточуючого середовища легко про-

никають у таломи лишайників, а через регулярні пересихання та обводнення слані внутрішня концентрація цих речовин може значно перевищувати їх концентрацію у середовищі. Це також пов'язано з відсутністю у лишайників механізмів виділення шкідливих речовин (таких, як листопад у вищих рослин). Значна тривалість життя слані та здатність до асиміляції у зимовий період, коли спостерігається більш інтенсивне забруднення повітря, також зумовлюють чутливість лишайників до забруднення повітря.

Лишайники по-різному реагують на забруднення повітря: деякі з них не виносять навіть щонайменшого забруднення і гинуть; інші, навпаки, живуть тільки в містах і інших населених пунктах, добре пристосувавшись до відповідних несприятливих антропогенних умов. Вивчивши цю властивість лишайників, можна використовувати їх для загальної оцінки ступеня забруднення навколишнього середовища, особливо атмосферного повітря. На цій основі став розвиватися особливий напрям індикаційної екології -ліхеноіндикація.

Ще у середині XIX століття класик ліхенології В. Нюландер [6], швед за походженням, що довгий час працював у Франції, звернув увагу на поступове зникнення лишайників з Люксембурзького саду через використання нового виду палива – газу для освітлення паризьких вулиць.

Ліхеноіндикація як один із методів біоіндикації протягом останніх п'ятдесяти років знаходить широке застосування для оцінки забрудненості повітря, зокрема оксидами сірки й азоту, галогеноводнями, простими органічними речовинами, пилом різного походження тощо [7].

В ліхеноіндикації виділяють кілька методів визначення якості повітря, але одним з найбільш інформативних вважається метод розрахунку екологічних індексів.

Починаючи з 90-тих років ліхеноіндикаційні роботи проводяться і на Україні. Перша робота з ліхеноіндикації забруднення повітря проведена у Львові [8]. Кілька років по тому з’явились роботи з ліхеноіндикаційного картування міст Івано-Франківська, Тернополя, Луцька, Рівного [9], районів Івано-Франківської області, м. Чернігова [10] і м. Кременчука [11]. Рівень забруднення повітря встановлювався за значеннями розрахованих індексів: індексу чистоти повітря IAP (Index of Atmospheric Purity) [8-11] або модифікованого індексу чистоти повітря IAP18 (Improved Index of Atmospheric Purity).

Згідно європейських директив [12] для ліхеноіндикаційних досліджень в першу чергу рекомендується використовувати фруктові дерева, причому на те-

риторії досліджень необхідно сумувати дані отримані для дерев одного виду. Якщо це неможливо – тоді сумуються дані для видів з подібними властивостями кори. Групування даних за деревами з різними фізико-хімічними властивостями кори не допускається. Зазвичай в ліхеноіндикаційному картуванні закордонні та вітчизняні дослідники використовують дані лише за листяними видами. Тим не менш, в світовій ліхеноіндикаційній практиці трапляються дані з біоіндикації забруднення повітря на підставі епіфітного лишайникового покриву кори стовбурів шпилькових видів дерев [13].

Одним із найбільш інформативних ліхеноіндикаційних методів є метод розрахунку екологічних індексів, які відображають стан угруповань епіфітних лишайників. В основу методу покладено визначення епіфітноїліхенофлори досліджуваної території, а також проективного покриття та частоти трапляння епіфітних лишайників.

Першими у кінці 60-х років для оцінки якості повітря були запропоновані індекс полеотолерантності Трасса [14] індекс чистоти повітря Ле Бланка та Де Слувера й інші індекси: модифікований індекс чистоти повітря, індекс лишайникового різноманіття, індекс якості повітря тощо. На наш час індекс полеотолерантності не знайшов широкого застосування в Україні, оскільки для його обчислення необхідне групування епіфітів у класи полеотолерантності. Така класифікація здійснена лише для деяких територій, а, як зазначає автор індексу [15] ступінь толерантності певного виду для різних територій може суттєво відрізнятись. Для України розподіл лишайників за класами полеотолерантності досі не здійснено.

У ліхеноіндикаціиних дослідженнях в Україні наиширше використовують індекс чистоти повітря Ле Бланка та Де Слувера [15] і меншою мірою модифікований індекс чистоти повітря Герціга [16] Інші популярні у Європі індекси ще не випробувані у нашій країні.

У псамофітних угрупованнях значне проективне покриття утворюють кущисті лишайники з родів кладонія, біатора, неофусцелія, цетрарія. Останні два види є рідкісними і занесені до Червоної книги України (неофусцелія темнобура, цетрарія степова).

Згідно розподілу епіфітних видів лишайникв на чотири групи відповідно їх чутливості до полютантів:

– До групи видів, що є найчутливішими до атмосферного забруднення віднесені такі кущисті види як евернія сливова, рамаліна ясенева, анаптіхія

війкова, листуваті види: пармелія дубова та блюдчата. Усі ці види найчастіше бувають зібрані на корі тополі, осики.

– До групи сильно- та середньо-чутливих лишайників віднесені види: гіпогімнія здута, пармелія борозентаста, фісція зірчаста, які були зібрані на корі дуба, тополі, осики. На відміну від попередньої групи видів, лишайники другої групи зустрічаються дещо ширше і зростають у різних районах.

– Третю групу складають стійкі до атмосферних забруднень види (леканора грабова, ксанторія багатоплідна). Види цієї групи зустрічаються в багатьох районах на корі тополі, ясена, клена, осики, робінії.

– Четверту групу складають токситолерантні накипні види - індикатори кислого забруднення середовища — сколіціоспорум зелений, леканора Хагена та порохниста та обмежена кількість листуватих лишайників фісція лускатa та зелена, ксанторія настінна [17]. На підставі зібраного матеріалу можливо підрахувати індекс чистоти повітря.

Один з методів оцінки якості повітря заснований на використанні видового складу лишайників території, що вивчається, і встановленні відсутності або присутності чутливих видів, оскільки їх представники достатньо швидко ушкоджуються або зникають вже при низьких концентраціях деяких забруднювачів. Спостережуване збіднення видового складу при незмінності інших екологічних умов звичайно пояснюють забрудненням повітря. Забруднення приводить не тільки до відмирання, але і до редукції плодоносіння і зменшення покриття видів або ж до зменшення кількості молодих таломів.

Оцінка якості повітря по видовому складу лишайників включає:

- колекціонування всіх зустрінутих видів і на всіх субстратах обстежуваної території;
- фіксування наявність симптомів пошкодження слоїв;
- визначення зібраних лишайників і складання списку видів;
- аналіз флористчного складу відносно наявності чутливих видів і особливостей їх розповсюдження;
- порівняння одержаних даних з історичним матеріалом (якщо він є) або з складом флори території з чистим повітрям того ж регіону.

Вивчення розподілу видів по території, що вивчається, дозволяє порівняти видовий склад лишайників по ступеню віддаленості від вогнищ забруднення. На основі одержаних даних можна скласти ліхеноїндікационниє карти, на яких

наочно відбито розподіл видів, ступінь їх чутливості, а значить і ступінь забрудненості території.

Процедура ранжирування видів за ступенем чутливості до забруднення полягає в розподілі виявленої безлічі видів на те або інше число класів, що розрізняються реакціями на забруднення.

Зазвичай до класу «1» відносять найбільш чутливі до забруднення види, а до класу «9» – найменше чутливі [18]:

Клас 1 – *Alectoria sarmentosa, Bryoria bicolor, Collema nigres-cens, Leptogium saturninum, Lobaria pulmonaria, Nephroma bellum, N. parie, Ochrolechia pallescens, Pannaria conoplea, Rinodina sophodes.*

Клас 2 – *Anaptichia ciliaris, Bryoria capillaris, Caloplaca cerina, Cetraria sepincola, Cetrelia cetrarioides, Rinodina pyrina, Usnea fulvoreagens.*

Клас 3 – *Bacidia rubella, Lecanora allophana, L. varia, Parmelia caperata, Phaeophyscia endophoenica, Physconia distorta, Usnea subfloridana.*

Клас 4 – *Bryoria fuscescens, Buellia disciformis, Candelaria concolor, Cetraria pinastri, Imshaugia aleurites, Lecanora symmicta, Opegrapha rufescens, Peltigera praetextata, Pertusaria pertusa, Physcia aipolia, P. stellaris, Ramalina pollinaria.*

Клас 5 – *Arthonia radiata, Cetraria chlorophylla, Graphis scripta, Pertusaria amara, Xanthoria candelaria, X. fallax.*

Клас 6 – *Hypogymnia tubulosa, Lecanora pulicaris, Lecanora saligna, Opegrapha atra, Parmelia exasperatula, P. flavencior.*

Клас 7 – *Parmelia saxatilis, Parmeliopsis ambigua, Physconia grisea, Pseudevernia furfuracea, Xanthoria parietina.*

Клас 8 – *Cladonia digitata, Hypocenomyce scalaris, Hypogymnia physodes, Parmelia sulcata, Physcia adscendens, Trapeliopsis granulosa.*

Клас 9 – *Amandinea punctata,Lecanora expallens, Lepraria incana.*

6.3. Біологічні методи моніторингу забруднення водного середовища нафтопродуктами

Найбільш ефективним біохімічним методом оцінки можливої небезпеки тих чи інших джерел забруднення для водної флори та фауни є *біотестування* – експериментальне визначення токсичності води для гідробіонтів, заснованого на реєстрації реакцій тест-об’єктів, за допомогою якого можна встановити токсичну дію забрудненої води.

При контролі забруднення водного середовища біотестування може забезпечити вирішення цілого ряду задач:

• проведення токсикологічної оцінки промислових і міських стічних вод при сталому режимі скидання їх у водні об’єкти з метою виявлення потенційних джерел високого і екстремально високого забруднення вод;

• контроль в оперативному і безперервному режимах аварійних та інших залпових скидів високотоксичних стічних вод;

• проведення оцінки міри токсичності стічних вод на різних стадіях формування для проектування локальних очисних споруд;

• контроль токсичності стічних вод, що подаються на біологічні очисні споруди, з метою попередження надходження токсичних для біоценозу активного мулу забруднюючих речовин;

• визначення рівнів безпечного розбавлення стічних вод для гідробіонтів по сумарній дії речовин, що скидаються з метою обліку результатів біотестування при корегуванні і встановленні гранично допустимих скидів (ГДС) речовин, що надходять у водні об’єкти зі стічними водами;

• проведення екологічної експертизи нових технологій і матеріалів, проектів очисних споруд, реконструкції і технічного переозброєння народногосподарських об’єктів;

• здійснення оцінки стану природних вод і виявлення акваторій з імпактним рівнем забруднення.

В останні десятиліття в багатьох країнах біотестування стало загальновизнаним прийомом в системі контролю забруднення водного середовища токсичними речовинами. У ряді країн біотестування вже стало обов’язковим елементом системи контролю забруднення водних об’єктів токсичними речовинами.

Для біотестування застосовується стандартний набір біотестів на гостру токсичність з використанням бактерій з роду *Pseudomonas* (інгібування розмноження на 99% протягом 48 годин); водоростей з роду *Scenedesmus* (зниження чисельності на 50% за 5 діб); дафній та риб (загибель 50% осіб за 24 години).

На основі вивчення особливостей реагування гідробіонтів різних екологічних і систематичних груп на вплив токсичних компонентів промислових, міських і сільськогосподарських стічних вод (фенолів, аміно- та нітросполук, важких металів, нафтопродуктів, синтетичних поверхнево активних речовин (СПАР) та інших) розроблена велика кількість методів біотестування та їх мо-

дифікацій. Як тест-об'єкти використані: бактерії, гриби і актиноміцети, водорості, найпростіші, безхребетні, риби.

У методах біотестування з використанням бактерій реєструються інтенсивність розмноження клітин, біолюмінісценція, активність окиснювальних ферментів бактерій активного мулу.

У біотесті з використанням пліснявих грибів і актиноміцетів реєструються ростова реакція тест-об'єктів.

У біотестах на водоростях використовуються різні реакції: інтенсивність розмноження клітин, біоелектрична реакція, плазмоліз, фотосинтетична активність клітин, здатність клітин до диференційованого фарбування.

У методах з використанням найпростіших реєструються інтенсивність розмноження, рухова активність і морфологічні зміни тіла.

У біотестах на дафніях враховуються виживання, плодючість, інтенсивність дихання і серцебиття. У методах з використанням інших безхребетних реєструються регенерація підошви гідри, зміни поведінки медичної п'явки, морського гребінця.

У риб як тест-функції використовуються виживання, поведінкові реакції, рухова активність, інтенсивність серцебиття і дихання, здатність до зміни пігментації шкіряних покривів.

Зміни в стані живих організмів, які вказують на ті або інші порушення, можуть бути морфологічними або функціональними. Зміни першого типу виявляють візуально, біометричними вимірюваннями, гістологічними і цитологічними дослідженнями, а іншого типу - фізіологічними, біохімічними і біологічними методами.

У останні роки розроблені численні нові методи для оцінки присутності токсикантів у природних і стічних водах і їх біологічної дії. Ці тести пов'язані із ембріологічними спостереженнями над ікрою риб, жаб, молюсків.

Основні методи, що рекомендуються для першочергового застосування в контролі стічних вод і перспективні для оцінки рівня забруднення природних вод наведені в таблиці 6.2.

Метод біотестування з використанням рачка Daphnia magna (рис. 6.1) рекомендований як першочерговий для контролю стічних вод у сталому режимі і виявлення потенційно небезпечних джерел забруднення водних об'єктів токсичними речовинами.

Таблиця 6.2 – Перелік методів біотестування, що рекомендуються для першочергового застосування в контролі якості вод і перспективних для оцінки рівня токсичного забруднення природних вод

Назва методу заснованого на реєстрації параметрів	Прийом або пристрій для здійснення методу	Область застосування в контролі вод
Виживання та плодючість рачка Daphnia magna	Візуальні спостереження неозброєним оком	Стічні і природні води
Рухова активність виживання та темп росту інфузорій	Мікроскопіювання	Стічні і природні води
Іммобілізація клітин водорості дуналіела саліна	Мікроскопіювання	Стічні і природні води
Рівень загальної і уповільненої флуоресценції водоростей	Флуоріметр	Стічні і природні води
Ростова реакція бактерій	Фотоелектроколориметр	Природні води
Виживання і регенерація у гідри	Мікроскопіювання, візуальні спостереження	Природні води



Рис. 6.1. Daphnia magna Straus крупним планом

Дафнія, як живий організм, відповідає цілому ряду умов, які пред’являють до тест-об’єкта: доступність, швидкість отримання в масовій кількості і простота лабораторного культивування, невеликий, і в той же час достатній розмір тварини. До токсичних речовин молодь дафній більш чутлива, ніж дорослі особини, тому як тест-об’єкт рекомендовано використовувати молодь дафній у віці менше ніж 24 години.

Біотестування природних вод має ряд відмінностей від простого біотестування стоку чи окремої хімічної сполуки, оскільки треба врахувати більше екологічних факторів і хімічних сполук. При біотестуванні природних вод вирішуються дві задачі:

1) отримання систематичної інформацію про можливу токсичність води (водної товщі та придонних шарів) і донних відкладів водойми та її конкретних ділянок;

2) отримання експрес-інформацію про токсичність окремих проб або токсичне забруднення водойми чи її окремої ділянки в зв’язку з аварійною ситуацією.

Культивування тест-об'єктів здійснюється в лабораторних умовах, при певній температурі, вологості, природній зміні дня і ночі. Тест - організми один раз в квартал перевіряють на чутливість. Для цього використовують серію розбавлень двоaромовокислого калію. Для годування дафній використовують водорості (*Chlorella vulgaris Beijer*) і суспензію хлібопекарських дріжджів (рис. 6.2). Водорості вирощують в термостаті при температурі 36±5 °C і цілодобовому освітленні на основі живильного середовища. Ємність з водоростевою суспензією для забезпечення вуглекислим газом безперервно аерують в процесі культивування.



Рис. 6.2 Культивування хлорели в термостаті

При порівнянні ряду стандартних і альтернативних тестів, зроблений висновок, що оптимальний набір тест-організмів повинен включати наступних представників різних трофічних рівнів: водорості, коловертки або ракоподібні, бактерії і найпростіші [19].

6.3. Біологічні методи моніторингу забруднення грунтів нафтопродуктами

Вплив нафтопродуктів на грунтову систему багатопланове, що створює труднощі при виробленні критеріїв їх допустимого вмісту. Через відсутність дотепер науково обгрунтованих і затверджених державних стандартів на допустимий вміст нафти і її компонентів в грунті (ГДК, ОБРВ) приводить до довільного, часто суб'єктивного нормування. Доцільно нормувати забруднення не по концентрації речовин, а за реакцією самого грунту на токсичну дію [20].

Аналіз діючих на території України нормативних документів показав, що для оцінки рівня забруднення грунтів нафтопродуктами використовується орієнтовно-допустима концентрація (ОДК) нафти в грунті, яка складає 4000 мг/кг [21].

На основі цього для чорноземної зони України пропонується встановити наступні градації забруднення грунтів нафтою і нафтопродуктами [22]:

- незабруднені – менш 400 мг/кг;
- слабо забруднені – 3000-6000 мг/кг;
- середньо забруднені – 6000-12000 мг / кг;
- сильно забруднені – 12000-25000 мг / кг;
- дуже сильно забруднені – більш 25000 мг / кг.

Відомо, що біодіагностика антропогенних змін відноситься до експресних методів аналізу і, крім того, дає комплексну оцінку екологічного стану грунту. Існує безліч біологічних показників, за допомогою яких оцінюється стан грунтів. Найбільш важливими для цілей грунтового моніторингу на промислових об'єктах є інтегральні показники біологічної активності: токсичність, кількість вільних амінокислот і білків. Інтенсивність дихання грунту є виключно варіабельною величиною і залежить від великої кількості чинників (температурного режиму, вологості, стану фітоценозу і ін.). Для оцінки екологічного впливу забруднень необхідно проводити порівняння даних, одержаних на різних ділянках в максимально близьких умовах.

Попадання нафти і нафтопродуктів в грунт приводить до зміни активності основних грунтових ферментів, що впливає на обмін азоту, фосфору, вуглецю і сірки. Стійкі зміни в активності деяких грунтових ферментів можуть використовуватися як діагностичні показники забруднення грунтів нафтою. Зручна для цієї мети група ферментів, що об'єднуються під загальною назвою грунтові уреази. По-перше, вони менше схильні до дії інших екологічних чинників і, по-

друге, простежується чітка залежність їх активності від ступеня забруднення грунтів [23].

Застосування мікроорганізмів для оцінки інтегральної токсичності грунту і створення на їх основі комплексної системи чутливих, достовірних і економічних біотестів є перспективною областю досліджень.

В даний час більшість дослідників використовують як водні витяжки модельного середовища для визначення твердих субстратів і грунтів. При цьому еталонним об'єктом, щодо якого оцінюється токсичність, в більшості випадків є дистильована вода. Проте, постановка фітотесту на водних витяжках може давати занижені результати токсичності. Крім того, важливий гранулометричний склад досліджуваного об'єкту. Очевидно, що при однаковій концентрації речовини, токсичний ефект глинистих об'єктів буде менший, ніж піщаних через меншу доступність токсичних компонентів рослинам.

В основі екологічного моніторингу токсичного забруднення грунту з використанням біологічного тіста-об'єктів лежить уявлення про те, що грунт як середовище складає єдину систему з населяючими її популяціями різних організмів. Забруднення грунту викликається різними по масштабу і територіальному розповсюдженню поллютантами, що впливають на грунт, грунтову біоту, сукупний стан грунтової екосистеми.

Згідно міжнародних стандартів ISO 11269-1 і ISO 11269-2 тест-культура вирощується в умовах безпосереднього контакту з об'єктом тесту. При цьому контрольний грунт і випробовуваний грунт повинні бути якомога більше схожі один на одного по структурі і складу (за винятком досліджуваних хімікатів і забруднювачів). У зв'язку з цим доцільно проведення тесту не на водному екстракті, а на твердому зразку. Звичайно, в умовах різноманіття грунтів і гетерогенності їх складу підбір «еталонів» в такому варіанті – складне завдання. Для рішення цієї проблеми є перспективним виявить залежність між властивостями еталонних зразків та їх впливом на тест-культури.

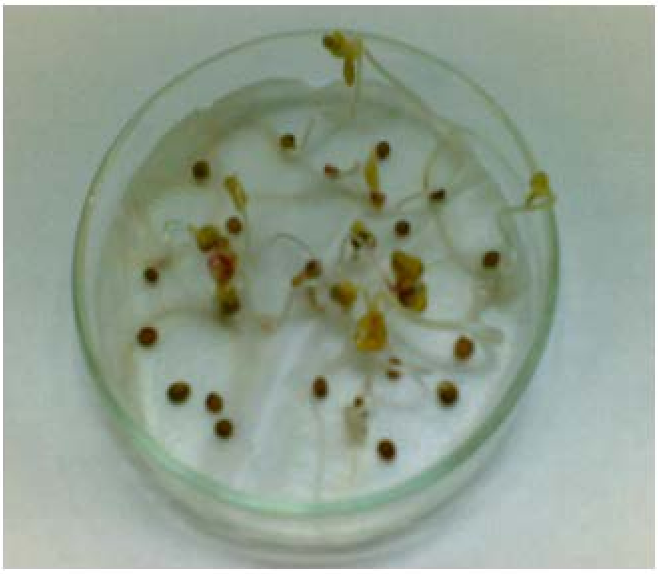
О реакції тест-системи в лабораторному фітотестування судять за такими параметрами, як схожість, енергія проростання, довжина коріння. При цьому під схожістю розуміють здатність зерен давати за встановлений строк нормальні проростки за певних умов пророщування. Число нормально пророслого насіння виражають у відсотках від загального числа насіння, узятого для аналізу. Енергією проростання називається здатність насіння давати нормальні проростки за встановлений Гостом коротший, ніж для визначення схожості, термін.

Наприклад, для польових рослин він складає від трьох до п'яти діб. Цей показник визначають одночасно з схожістю, він характеризує дружну проростання. При визначенні довжини коріння у дводольних рослин вимірюють головний корінь, що виділяється товщиною і довжиною серед додаткового і бічного коріння. У однодольних рослин коренева система складається з великої кількості приблизно однакового за розмірами коріння. В цьому випадку визначають довжину найбільш довгого корінця.

Існують різні думки щодо вибору оптимального параметра. С. І. Колесниковим із співавторами (2007) на насінні озимої пшениці, ярового ячменю, редиски, квасолі і кабачків показано, що в умовах забруднення грунтів важкими металами у меншій мірі пригнічуються такі показники початкового зростання рослини, як схожість, енергія і дружна проростання. Найбільш чутливим є показник довжини коріння рослин.

Найбільш поширеним варіантом лабораторного фітотестування в нашій країні є пророщування насіння в чашках Петрі. Згідно міжнародному стандарту ISO 11269-1 замочене насіння слід переносити для подальшого вирощування в чашках Петрі з досліджуваним об'єктом, після чого субстрат вимивається і вимірюється довжина відмитого коріння. Для отримання статистично достовірних результатів потрібно аналізувати по декілька сотень насіння в одному досвіді. Далі проростки поодинці вибираються з чашки Петрі для вимірювання довжини коріння за допомогою лінійки, тобто ця копітка робота здійснюється індивідуально для кожного пророслого сім'я. Очевидно, що такий спосіб обробки даних є вельми трудомістким. На процедуру вимірювання всієї досвідченої партії потрібний декілька годин.

Для підвищення експресності фітотесту необхідно використовувати прозорі планшети, які експонуються вертикально. Проросле насіння в них розвивається в певному значенні в «двомірному просторі», і для вимірювання довжини проростків не потрібен розкриття камер і використання традиційної лінійки. Подібні контейнери (розміром 18 х 12 см) запропоновані бельгійськими ученими. Перевагою наших планшетів перед бельгійськими варіантами (контейнерами) є їх велика площа, що дозволяє в одній серії аналізувати більшу кількість насіння, що істотно підвищує достовірність оцінки і економить час дослідників (рис. 6.3).





а б

Рис. 6.3 Способи пророщування насіння: *а* – у чашках Петрі (горизонтальний, «тривимірний»); *б* – у пластикових контейнерах (вертикальний, «двовимірний»)

Після закінчення терміну експозиції за допомогою фотокамери робляться фотознімки проростків, потім переносяться на комп'ютер. Цифрові фотографії обробляються за допомогою комп'ютерних аналізаторів зображень і автоматично, за допомогою спеціально розробленої програми, розраховуються статистичні показники. Це дозволяє істотно спростити процедуру обробки даних до декількох хвилин, що робить тест більш оперативним, надійним, вільним від помилок дослідника. Дані автоматично архівуються і зберігаються на комп'ютері, до ним можна звернутися знову в потрібний момент.

Біологічні тести на проростання насіння успішно застосовуються для встановлення дії різних фізіологічно активних речовин. Біологічні проби застосовні і для токсикологічної оцінки різних компонентів навколишнього середовища, особливо грунтів. Звичайно тіста-об'єктів використовують як дрібне насіння (льону, крес-салату, маку, рижка, кропу і ін.). Для достовірної оцінки застосовують не менше трьох тестів з різними видами насіння. Краще використовувати свіжозібране насіння, оскільки на лежалому насінні розвивається сапрофітна мікрофлора і при проростанні в умовах вологих камер (колби, чашки Петрі, пробірки) вони можуть загнивати і вибувають з досвіду.

З метою профілактики насіння протравлює. Сухе насіння занурює в 1 %-й розчин марганцевокислого калію на 0,5 години, а потім промивають дис-

тильованою водою, використовуючи два шари марлі, обсушують на фільтрувальному папері на повітрі.

Пропонований метод біотестування токсичності субстратів по проросткам різних рослин-індикаторів має три варіанти:

I. Вирощування рослин на субстратах, токсичність яких треба оцінити (грунт, вода).

II. Полив проростків випробовуваними розчинами (витяжка з грунту або стічні води різних підприємств) з тим або іншим ступенем їх концентрації і очищення.

III. Наколювання випробовуваного розчину між сім'ядолями дводольних рослин.

У перших двох варіантах використовують найрізнонамітніші тест-рослини (в залежності від поставленого завдання): пшениця, овес, ячмінь, проростки деревинних порід.

Як тест-рослини в третьому варіанті використовують тільки проростки дводольних: крес-салату, салату травневого, редиски і ін.

Багато фізіологічних груп грунтових мікроорганізмів проявляють чутливість по відношенню до нафтових вуглеводнів.

Загальна чисельність мікроорганізмів, як правило, достатньо чітко відображає мікробіологічну активність грунту, швидкість розкладання органічних речовин і круговороту мінеральних елементів. На підставі даного показника можна не тільки судити про ступінь забрудненості грунту нафтою, але і про її потенційну здатність до відновлення, а також про процеси розкладання нафти в природних природних умовах і при рекультивації забруднених грунтів [23].

Нафтове забруднення може також сприяти накопиченню в грунті мікроскопічних грибів, що викликають захворювання рослин і що виділяють фітотоксини. Остання обставина грає важливу роль при розробці заходів щодо фітомеліорації нафтозабруднених земель.

Найбільш інформативними даними по небезпеці нафтопродуктів для грунтової екосистеми є визначення фітотоксичності – здібності грунту надавати пригноблююче вплив на рослини, що приводить до порушення фізіологічних процесів, погіршення якості рослинної продукції [24].

Вплив нафтового забруднення на рослинні організми відбувається двома шляхами: безпосередньо (унаслідок проникнення компонентів нафти через кореневу систему або продих листя і включення їх в метаболізм) і опосередковано

(через зміни фізико-хімічного складу грунту і порушення його біотичних властивостей) [25].

Безпосередня дія нафти на рослинний покрив виявляється в тому, що сповільнюється зростання рослин, порушуються функції фотосинтезу і дихання, виникають різні морфологічні порушення, сильно страждають коренева система, листя, стебла і репродуктивні органи. Оперативну інформацію про фітотоксичність забрудненого грунту можна одержати, використовуючи в якості тест-об'єктів насіння і проростки рослин. Для зручності постановки тестів на токсичність насіння підбирається за розмірами і швидкістю їх проростання. Часто використовують насіння редиски, крес-салату, кукурудзи, зернових. У якості тест-функції виступають показники схожості насіння, дружності і часу появлення сходів, швидкість подовження проростків тощо.

У природних екосистемах мікроартроподи, що є грунтовими безхребетними, широко використовуються для моніторингу на рівні комплексу видів.

Грунтові ногохвістки (колемболи) дуже чутливі до дії органічних речовин, тому їх можна з успіхом застосовувати при визначенні інтегральної токсичності забруднених нафтопродуктами грунтів [27].

Показником тесту може служити відсоток особин колембол, тривалість їх життя, поведінкові реакції особин, що вижили. При вмісті нафти 1 – 5 % маси грунту був виявлений зв'язок між вмістом забруднювача і величиною показника тесту.

Дуже чутливими до компонентів нафти є грунтові безхребетні. При дослідженні чисельності і біомаси багатовидового угрупування грунтових безхребетних було відмічено, що більшість їх гине в зонах з максимальним нафтовим забрудненням. Крупні безхребетні зникають при цьому повністю. Найбільшу стійкість, навіть деяке підвищення чисельності проявляють дощові черв'яки (*Eisenia nordenskioldi Eisen* і *Limbricus rubellus Hoff.*). При середньому рівні забруднення *Oligochaeta* також найбільш стійкі, а *Mollusca* – найменше [28].

При слабкому забрудненні нафтою стійкість олігохет складає 111,5%; при середньому 50%, при сильному стійкості до забруднення не виявлено.

Проводилося біотестування нафтопродуктів, де в якості об'єкту тесту використовували дощових черв'яків виду *Eisenia foetida*. Тестуванню підлягали бензин, дизельне паливо і машинне масло (моторне масло). Кожну речовину випробовували в 3 концентраціях: 1000 мг/кг, 2000 мг/кг, 3000 мг/кг Це відпо-

відає низькому, середньому і високому рівням забруднення грунту, оскільки ГДК для вмісту нафтопродуктів в грунті дотепер не встановлені [29].

Токсичність досліджених нафтопродуктів виявлялася по-різному. Можна розмістити в ряд за збільшенням токсичності: бензин, дизельне паливо, машинне масло. Про це свідчать підраховані значення напівлетальних доз. LD_{50} машинного масла (714,28 міліграм/кг) в 2,25 раз нижче, ніж дизельного палива (1611 мг/кг), в 3 рази нижче, ніж бензину, а дизельного палива в 1,34 разу нижче, ніж бензину (2167 мг/кг). Таким чином, машинне масло втричі токсичніше бензину, удвічі токсичніше дизельного палива; а дизельне паливо приблизно в півтора рази токсичніше бензину.

Набір тест-об'єктів з насіння рослин, мікроорганізмів, грунтових безхребетних і ферментів можна використовувати як в повному об'ємі, так і частково, залежно від цільового призначення досліджень і ступеня нафтового забруднення грунту. Якщо проби з грунтовими ногохвостками і активність ферментів дають хорошу кількісну характеристику токсичності грунту при низькому і середньому ступені його забруднення, то мікробіологічні тести зручні для опису стану сильнозабруднених високотоксичних грунтів [30].

Список використаної літератури до розділу

1. Саксонов М. Н. Экологический мониторинг нефтегазовой отрасли. Физико-химические и биологические методы: учеб. Пособие / М. Н. Саксонов, А. Д. Абалаков и др.. – Иркутск: Иркут. ун-т, 2005. – 114 с.
2. Биологический контроль окружающей среды: биоиндикация и биотестирование / Под ред. Мелеховой О.П., Егоровой Е.И. – М.: Издательский центр «Академия», 2010. – 288 с.
3. Ляшенко О. А. Биоиндикация и биотестарование в охране окружающей среды: учебное пособие / О. А.Ляшенко. – СПб: ГТУРП, 2012. – 67 с.
4. Клименко М. О. Біоіндикація. Моніторинг довкілля: підручник / М. О. Клименко, А. М. Прищепа, Н. М. Вознюк. – К., 2006. – С. 290 – 292.
5. Kunze M. Emittentenbezogene Flechtenkartierung auf Grund von Frequenzunter-suchungen. Oecologia (Berlin), 1972 – 9. – P. 123-133.
6. Димитрова Л. В. Ліхеноіндикація забруднення атмосферного повітря м. Києва / Л. В. Димитрова // Укр. ботан. журн. – 2008. – Т. 65, № 4. – С. 572-585.

7. Мзннинг У. Дж., Биомониторинг загрязнения атмосферы с помощью растений / У. Дж. Мзннинг, У. А. Федер. – Ленинград: Гидрометеоиздат, 1985. – 143 с.

8. Кондратюк С. Я. Ліхеноіндикація забруднення повітря у м. Львові / С. Я. Кондратюк, В. О. Кучерявий, В. О. Крамарець та ін. // Укр. ботан. журн. – 1991. – 48, № 2. – С. 72 – 76.

9. Кондратюк С. Я. Порівняльне ліхеноіндикаціїне картування міст України / С. Я. Кондратюк, В. О. Кучерявий, В. О. Крамарець // Укр. ботан. журн. – 1993. – 50, №4. – С. 74-83.

10. Зеленко С. Д. Ліхеноіндикаційна оцінка забрудненості повітря м. Чернігова / С. Д. Зеленко // Укр. ботан. журн. – 1999. – **56**, №1. – С. 64-67.

11. Некрасенко Л. А. Аналіз ліхеноіндикаційного картування м. Кременчука / Л. А. Некрасенко, О. М. Байрак // Укр. ботан. журн. – 2002. – **60**, №3. – С. 278-285.

12. European guideline for mapping lichen diversity as an indicator of environmental stress / Asta J., Erhardt W., Ferretti M. et al. http://www.thebls.org.uk/eumap.pdf, 2002. – 20 p.

13. Ambient air quality in Turku, Raisio, Naantali and Kaarina in 1998 – 2002 / Ed. by T. Hartman. – Raisio: Newprint Oy, 2004. – 16 p.

14. Трасс Х. Х. Анализ лихенофлоры Эстонии: Автореф. дис... д-ра биол. наук.: 094. – Тарту, 1968. – 80 с.

15. Kazachkov A., Popkov Yu., Savchenko E., Dimitrova L. & Anikeeva. I. Science friction // Proceeding of the International Conference on Physics Education in Cultural Contexts, 13-17 August 2001, Cheongwon, South Korea. – Cheongwon, 2001. – P. 459-462.

16. Asta J., Erhardt I.I.., Ferretti M. et al. Mapping lichen diversity as an indicator of environmental quality. Monitoring with Lichens – Monitoring Lichens. Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers, 2002: – P. 273-279.

17. Димитрова Л. В. К изучению эпифитной лихенофлоры г. Киева и ее индикаторной роли / Л. В. Димитрова // Труды международной научной конференции «Растительный мир и его охрана», 12-14 сентября 2007 г., г. Алматы, Республика Казахстан. – Алматы, 2007. – С. 97-99.

18. Шкараба Е. М. Использование лишайников в качестве индикаторов загрязнения окружающей среды: Учебное пособие / Е. М. Шкараба, А. Е. Селиванов. – Пермь. Изд. ПГПУ, 2001

19. Rojikova-Padrtova Renata. Evaluation of alternative and standard toxicity assays for screening of environmental samples: Selection of an optimal test battery / R. Rojikova-Padrtova, B. Marsalek, I. Holoubek // Chemosphere. – 1998. – 37, № 3. – P. 495-507.

20. Пиковский Ю. И. Проблема диагностики и нормирования загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами / Ю. И. Пиковский, А. Н.Геннадиев, С. С. Чернявский, Г. Н. Сахаров // Почвоведение. – 2003. – №9. – С. 1132–1140.

21. ГСТУ 41-00 032 626-00-007-97. Галузевий стандарт України. Охорона довкілля. Спорудження розвідувальних і експлуатаційних свердловин на нафту та газ на суші.

22. Демидиенко А. Я. Пути восстановления плодородия нефтезагрязненных почв черноземной зоны Украины. Восстановление нефтезагрязненных почвенных екосистем / А. Я. Демидиенко. – Москва: Наука, 1988: – С. 197–205.

23. Киреева Н. А. Биологическая активность нефтезагрязненных почв / Н. А. Киреева, В. В. Водопьянов, А. М. Мифтахова – Уфа Гилем, 2001.

24. Киреева Н. А. Снижение фитотоксичности нефтезагрязненной серой лесной почвы при биорекультивации / Н. А. Киреева, М. Д. Бакаева, Е. М. Тарасенко, Н. Ф. Галимзянова // Агрохимия. – 2003. – №2. – С. 50–55.

25. Цайтлер М. Й. Відновлення рослинного покриву і зміни структури ценопопуляцій трав’яних рослин на нафтозабруднених територіях Бориславського нафтового родовища: автореф. дис. канд. біол. наук: 03.00.16. Дніпропетровськ, 2001. – 16 с.

26. Колесников С. И. Изменение ферментативной активности чернозема обыкновенного при загрязнении нефтью и нефтепродуктами в модельных экспериментах / С. И. Колесников, М. Л. Татосян, Д. К. Азнаурьян // Доклады Россельхозакадемии. – 2007. – № 5. – С. 32-34.

27. Трублаевич Ж. М. Оценка токсичности почв с помощью лабораторной культуры коллембол / Ж. М. Трублаевич, Е. Н. Семенова // Экология. – 1997. – №5.

28. Соромотин А. В. Влияние нефтяного загрязнения на почвенных беспозвоночных (мезофауны) в таежных лесах Среднего Приобья / А. В. Соромотин // Сибирский экологический журнал. – 1995. – №6. – С. 549-552.

29. Безкровна О. В. Екологічна оцінка впливу нафтопродуктів на дощових червів Eisenia foetida / О. В. Безкровна, А. О. Кліщенко // Сучасні проблеми токсикології – 2012. – №3-4 – С. 64-69.

30. Васильев А. В. Экологический мониторинг токсического загрязнения почвы нефтепродуктами с использованием методов биотестирования / А. В. Васильев, В. В. Заболотских, О. В. Тупицына, А. М. Штеренберг // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2012. – № 4. – С. 242-250.

РОЗДІЛ 7. ШЛЯХИ ВІДНОВЛЕННЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ВІД ЗАБРУДНЕННЯ НАФТОПРОДУКТАМИ

7.1 Механізм самоочищення екосистем від нафтопродуктів

Видалення нафти і її складових з контамінованих зон визначається сукупністю абіотичних та біотічних процесів. Природні процеси самоочищення і відновлення грунтів, забруднених нафтою, протікають достатньо повільно, особливо при високих рівнях забруднення [1].

У перші тижні після забруднення грунту нафтою відбуваються в основному фізичні процеси міграції і розсіювання вуглеводнів в результаті випаровування і вилуговування. Швидкість випаровування різна і залежить від властивостей середовища, метеорологічних умов, а також від складу нафти. Спочатку випаровуються фракції з точкою кипіння нижче за температуру 370^{o}C. Втрати нафти внаслідок випаровування нафтових масел і сирої нафти в південних регіонах складають до 40-70%. У північній кліматичній зоні випаровується значно менше нафти, в грунті вона може зберігатися десятки років і переважає розсіювання її циркулюючими водами.

В результаті випаровування нафти зростає в'язкість частини, що залишилася, і сповільнюється швидкість міграції, збільшується кількість вуглеводнів із ланцюгом завдовжки ланцги більш ніж C_{20}, ароматичних і циклічних вуглеводнів, оскільки випаровуються в основному низькомолекулярні вуглеводні. В результаті видалення найбільш токсичних легких вуглеводнів зменшується шкідлива дія суміші, що залишилася, на мікроорганізми-деструктори, що полегшує подальшу мікробіологічну деградацію. Також підвищується частка компонентів, найменше летючих і розчинних, тобто стійкіших до розкладання.

Плівка вуглеводнів на водній і грунтовій поверхні може піддаватися хімічній дії унаслідок утворення вільних радикалів як результат термічного або фотохімічного збудження. Цей процес інтенсивніший у водних середовищах і зонах з посушливим і жарким кліматом, і повільніший в більшості грунтів помірного і холодного клімата. У першому випадку переважають фотохімічне окиснення, випаровування і подальше механічне руйнування і розсіювання, внаслідок чого, як зазначається в [1], за 2 – 3 роки відбувається самоочищення контамінованих середовищ.

Проникнення нафти в грунт приводить до розширення площі і збільшеню глибини забруднення. При легкому механічному складі грунтів, наприклад, супісчаних або суглиних, легкі фракції нафти і нафтопродуктів можуть проникати на глибину 1,5 – 2,0 м, пригнічуючи біологічну активність грунтів. У міру видалення від джерела забруднення співвідношення між основними формами міграції міняється, при цьому підвищується частка розчинених, емульгованих, сорбованих нафтопродуктів.

Через 1 – 4 тижні після попадання нафтових вуглеводнів в навколишнє середовище в сприятливих умовах для зростання мікрофлори починається біодеградація забруднення.

Практично всі вуглеводні, що входять до складу нафти, можуть бути об'єктом мікробіологічної дії, зазнаючи різноманітні шляхи перетворення. Вуглеводні в грунті розкладаються в результаті діяльності окиснюючих мікроорганізмів, здатних окиснювати вуглеводні до CO_2 і води або перетворювати їх на з'єднання, які можуть бути утилізовані іншими мікроорганізмами. У цьому процесі беруть участь і гриби, і бактерії, причому значення останніх в співтоваристві мікроорганізмів-деструкторів найбільш вагоме.

За ступенем зниження окиснюваності мікроорганізмами компоненти нафти і нафтопродуктів знаходяться в такій послідовності: аліфатичні → ароматичні → смоли → асфальтени (майже не окиснюються).

Найактивніше утилізувалися вуглеводні з прямим ланцюгом, н-парафіни із довжиною ланцюга C_{12} – C_{22}. Залежно від умов вони розкладаються на

10 –90% протягом 1 – 2 місяців при начальному сумарному вмісті нафтових вуглеводнів 0,5 – 2%. Більшість мікроорганізмів не асимілюють н-алкани, що містять в ланцюжку менше 9 атомів вуглецю. Їх окиснювати здатні бактерії родів *Flavobacterium, Mycobacterium, Nocardia*. Низькомолекулярні н-алкани зазвичай пригноблюють розвиток мікробного співтовариства, проте унаслідок летючості їх дія нетривала. Н-алкани із довжиною ланцюга більше C_{20} при температурі навколишнього середовища є в'язкими рідинами або твердими речовинами, тому транспорт їх (біодоступність) до кліток ускладнюється. У суміші з н-алканамі з меншою довжиною ланцюга вони знаходяться у вигляді рідини і споживаються відносно легко [1].

Стійкіші до окиснення ізоалкани, циклоалкани і ароматичні вуглеводні. Багато хто з них у вигляді моносубстратів не споживається мікроорганізмами, вони розкладаються в режимі соокиснення із іншими доступнішими вуглеводнями.

Біодеградація важких фракцій нафти, які містять смоли і асфальтени, ускладнена стійкістю до дії ферментів і малою здатністю їх діспергуватися в рідкому середовищі. Вони містять велике число поліароматичних з'єднань з конденсуючими ядрами, з яких деградації підаються тольки сполуки з трьома і чотирма ароматичними кільцями. Час напіврозпаду цих з'єднань варіює від 3 до 2000 тижнів. Для грунтового середовища середні швидкості мінералізації важких фракцій нафти, мула і сирих залишків варіюють між 0,02- 0,6 г вуглеводнів на 1 кг грунту на добу. У горизонтах, підгрунтя, швидкість розкладання навіть найбільш доступних фракцій нафти складає 0,01 – 0,02 г/кг в добу, т.е менше, ніж на поверхні. За рік в субтропіках біодеградіруєтся ~ 40% нафти, що залишилася в грунті після фотохімічного розкладання і випаровування. В умовах холодного клімату біодеградація нафти унаслідок низької активності природних процесів може тривати десятки років.

За сприятливих умов основний процес біодеструкції може протікати за 3-4 тижні, при цьому чисельність окиснюючих вуглеводні мікроорганізмів збіль-

шується в 100 – 1000 разів, змінюється і чисельність інших гетеротрофних мікроорганізмів.

Завершальний і найдовший етап в розкладанні нафти пов'язаний з трансформацією високомолекулярних сполук, що залишилися, і утворенням зв'язаних залишків. Невелика частина компонентів нафти, знаходячись в грунті, полімеризується з утворенням асфальтенов і поліароматичних вуглеводнів. Ця частина стійка до біологічного окиснення. Чим більш застаріле забруднення, тим вище її частка (від 1 до 20%). Через інертність нові високомолекулярні з'єднання і зв'язані залишки мало небезпечні для навколишнього середовища. Таким чином, в сукупності фізична і хімічна трансформація, біодеградація і утворення зв'язаних залишків приводять до усунення шкідливої дії нафти, що потрапила в навколишнє середовище.

Максимальний вміст нафти в середовищі, доступний для біоремедіації, не перевищує 5 – 10 % (по масі) [1].

До найбільш важливих чинників, від яких залежить швидкість біодеградації, відноситься температура. Для біодеградації вуглеводнів оптимальна температура складає 30 – 40°C, проте існують мікроорганізми, здатні окиснювати вуглеводні як при вищих, так і при нижчих позитивних температурах. Вуглеводні з великою довжиною ланцюга утилізуються при температурі не нижче 25°C.

Оптимальний вміст вологи в грунті для мікроорганізмов-нафтодеструкторів 50-80 %. При меншій вологості осмотичні і матричні сили обмежують доступність води і, отже, лімітують їх зростання. Проте в перезволожених грунтах зниження газового простору ускладнює доступ кисню. У грунтах, забруднених нафтою, водний баланс значно порушується із-за гідрофобності сполук нафти.

Окиснення вуглеводнів мікроорганізмами відбувається в аеробних умовах. Вуглеводні нафти – це повністю відновлені сполуки, і першим етапом їх окиснення є включення кисню в їх молекулу. Тому при окисненні вуглеводнів кисень виконує як функцію джерела живлення, так і функцію акцептора електронів в катаболічних процесах.

Після первинного окиснення вуглеводнів розкладання може продовжуватися і в аеробних, і в аноксиальних умовах. Денітрифікатори і сульфатредуктори, як правило, погано окиснюють початкові вуглеводні, а вміст сульфатів і нітратів в природних середовищах незначний, тому нестача кисню часто лімітує деградацію вуглеводнів. Для підтримки аеробних умов при ремедиації грунтів, забруднених нафтою, їх періодично спушують. Денітріфікація і сульфатредукція можуть грати істотну роль на стадії розкладання проміжних продуктів окиснення вуглеводнів – жирних кислот, фенолів, продуктів їх розщеплювання в центральних зонах грунтових агрегатів. Тут можливі процеси, які супроводжуються відновленням Fe^{3+} і бродіння.

На ступінь і швидкість розкладання вуглеводнів впливає агрегатний стан, в якому вони присутні в середовищі. Для водних середовищ важлива розчинність вуглеводнів у воді, оскільки розчинні молекули краще транспортуються до кліток мікроорганізмів. Розчинність вуглеводнів низька і зменшується із збільшенням їх молекулярної маси. Насичений розчин тетрадекана (C_{14}), наприклад, має концентрацію $1 \cdot 10^{-6}$ мг/л. На швидкість окиснення впливає також ступінь дисперсності вуглеводнів у воді. Транспорт їх в клітину відбувається безпосередньо при контакті емульгованої вуглеводневої фази з поверхнею кліток. Дисперсність можна підвищити механічною дією або за допомогою детергентів. Багато мікроорганізмів здатні продукувати ПАР і вуглеводні, що емульгують, прискорюючі їх окиснення.

Адсорбція нафти і нафтопродуктів на поверхні грунтових частинок складнює їх біодеструкцію внаслідок утворення крупних і щільних агломератів. У перезволоженому грунті на грунтових частинках утворюються рихлі структуровані агрегати, через пори яких збільшується надходження кисню і підвищується швидкість деградації вуглеводнів.

Для утилізації вуглеводнів нафти бактеріями найбільш сприятливий нейтральний pH (від 6,5 до 8,0). Оптимальний розвиток грибів і дріжджів відбувається в кислому середовищі, в широкому діапазоні pH розвиваються змішані популяції.

Мінеральних компонентів в нафтових забрудненнях міститься мало, крім того, природні середовища, особливо в північних регіонах, збіднені джерелами азоту і фосфору. Як правило, при забрудненні нафтою дефіцит біогенних елементів є лімітуючим чинником активності мікроорганізмів-деструкторів. Для біологічного очищення і біоремедіації вносять мінеральні компоненти у вигляді мінеральних добрив (азотних, фосфорних та ін.) Оптимальне співвідношення C:N складає 9-200:1. Більшість мінеральних добрив добре розчиняються у воді, що забезпечує доставку компонентів мінерального живлення до мікроорганізмів. При вичерпанні джерел азоту подальше окиснення вуглеводнів в грунті може підтримуватися азотом, що поставляється фіксаторами азоту.

Для грунтів із застарілими нафтовими забрудненнями або при їх повторному попаданні характерна присутність мікроорганізмов-нафтодеструкторів («диких» або аборигенних). В цьому випадку для активації окиснюючої здатності аборигенної мікрофлори досить провести агрохімічні заходи. При ліквідації свіжих нафтових проток в середу необхідно вносити мікробні препарати. В даний час на основі моно- і змішаних культур розроблено і активно використовується величезна кількість біопрепаратів, призначених для очищення природних і техногенних середовищ. У екстремальних умовах (у кислому середовищі, при дефіциті вологи, обмеженні в живильних речовинах) для деструкції нафти найефективніше використовувати дріжджі і гриби. Міцеліальне зростання дозволяє грибам розповсюджуватися між локальними джерелами компонентів живлення, проникати в грунтово-нафтові агломерати, що в сукупності із стійкістю до низького вмісту вологи і низького pH забезпечує їх активність на пізніх стадіях розкладання залишків нафти.

У розкладанні нафти разом з мікроорганізмами побічно можуть брати участь рослини і тварини. При попаданні нафти в грунт можливо обмеження зростання рослин і активності грунтових тварин, що, у свою чергу, може впливати на мікробну активність. Розпушування грунту корінням рослин і земляними черв'яками полегшує дренаж і проникнення газів. Крім того, риючі тварини

можуть транспортувати органічний матеріал до біологічно активних поверхневих шарів грунту.

При вивченні властивостей мікроорганізмів із-за їх малих розмірів і маси звичайно мають справу не з однією, а з великою кількістю особин. Таким чином, враховуються властивості не окремих кліток, а певної їх кількості.

Сукупність особин певного виду мікроорганізмів називається чистою культурою, або популяцією. Культура, в якій міститься більш ніж один вид мікробів, називається змішаною, або гетерогенної. Всі природні мікробіальні явища і біологічні процеси здійснюються гетерогенними культурами.

Величина популяції виражається чисельністю особин або сумарною біомасою окремих особин.

Чисельність особин в популяції в лабораторному або промисловому ферментаторі можна визначити прямим підрахунком в певному об'ємі під мікроскопом або по числу колоній в чашці Петрі з подальшим перерахунком на робочий об'єм ферментатора.

Біомасу популяції у ферментаторі можна визначити зважуванням біомаси кліток, виділеної шляхом фільтрації або центрифугування з одиниці об'єму мікробної суспензії, з подальшим перерахунком на робочий об'єм ферментатора.

Щільність популяції характеризується кількістю особин в одиниці об'єму (млн/см^3, млрд/см^3) або концентрацією біомаси особин в одиниці об'єму (г/л, кг/м^3).

Зростання кліток характеризується декількома параметрами, з яких найважливіші – швидкість росту, фізіологічна активність і економічний коефіцієнт.

Кінетичні криві зростання мікроорганізмів в закритих системах (періодичне культивування) мають складний характер (рис. 7.1). Виділяють декілька фаз в розвитку культури.

1. Після введення інокулята звичайно спостерігають індукційний період (лаг-фазу) (1), протягом якого не відбувається скільки-небудь помітного збільшення числа кліток або утворення яких-небудь продуктів. У цей період перебудовується метаболізм клітки, синтезуються ферменти, специфічні до використання нових субстратів та забруднень, активується біосинтез білка.

2. Індукційний період змінявся фазою експоненціального зростання (2), протягом якої швидко накопичуються біомаса і продукти різних реакцій. Ця фаза достатньо строго описується експоненціальній кривій.

3. У замкнутій системі експоненціальна фаза зростання не може розвиватися необмежено. Як правило, вона переходить у фазу лінійного зростання (3), що характеризується рівномірним в часі лінійним зростанням культури. У цій фазі вже не спостерігається лінеаризації кінетичних кривих зростання в напівлогарифмічних координатах, тобто має місце відхилення крапок у бік менших значень кількості кліток або продуктів, що служить експериментальним критерієм переходу культури в лінійну фазу зростання.

4. Фаза лінійного зростання може змінитися вельми нетривалим періодом, протягом якого швидкість росту культури знижується до нуля. Це фаза уповільнення зростання (4).

5. В деяких випадках зростання культури може переходити в достатньо стійку і тривалу стаціонарну фазу. У цих умовах культура розвивається в режимі постійності загального числа кліток. Режим характеризується достатньо високими швидкостями відмирання кліток. При цьому швидкість приросту біомаси повністю компенсується швидкістю загибелі і лізису кліток.

6. Якщо система повністю виснажується за субстратом або спостерігається накопичення речовин, які інгібують розвиток мікроорганізмів (наприклад, токсичного пилу), тоді швидкість приросту біомаси стає рівною нулю, відбуваються істотні фізіологічні зміни кліток і, як правило, спостерігається фаза відмирання культури (6), що супроводжується часто повним лізисом кліток.

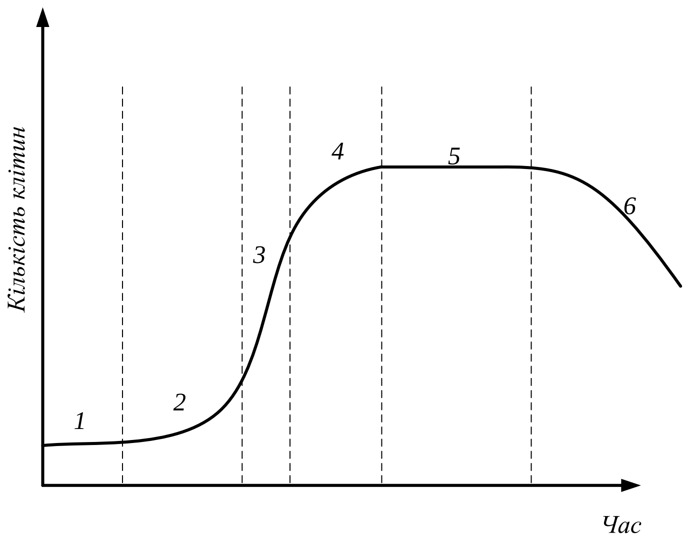


Рис. 7.1 Типова кінетична крива зростання популяції мікроорганізмів:
1 – індукційний період; *2* – фаза експоненціального зростання; *3* – фаза лінійного зростання; *4* – фаза уповільнення зростання; *5* – стаціонарна фаза;
6 – фаза відмирання культури

Принциповою особливістю кінетики мікробних популяцій є залежність швидкості росту культури від концентрації одного або декількох найбільш важливих компонентів середовища, що забезпечують біосинтетичну основу метаболізму. Ці компоненти, що одержали назву *лімітуючих субстратів,* певною мірою регулюють швидкість росту популяції.

Швидкість зміни кількості мікроорганізмів в режимі його зростання (у експоненціальній фазі) лінійно пов'язана з концентрацією кліток в системі:

$$\frac{dN}{dt} = \mu N, \qquad (7.1)$$

де N – кількість кліток;

μ – коефіцієнт пропорційності, що одержав назву *питомої швидкості росту*:

$$\mu = \frac{1}{N}\frac{dN}{dt}. \qquad (7.2)$$

Передбачається, що μ не залежить від часу в досліджуваному інтервалі. Власне це рівняння в інтегральній формі і є рівнянням експоненціального зростання. Його інтеграція за початкової умови $t = 0$, $N = N_0$ приводить до функції

$$N = N_0 e^{\mu t}. \qquad (7.3)$$

В більшості випадків значення питомої швидкості росту залежить від концентрації лімітуючого субстрату S і ця залежність може бути представлена у формі

$$\mu(S) = \frac{\mu_m S}{K_S + S}, \qquad (7.4)$$

де μ_m – гранична максимальна питома швидкість росту;

K_S – параметр, що одержав назву константи спорідненості субстрату до мікроорганізму.

Для опису зростання мікроорганізмів і швидкості споживання або розкладання речовин-забруднювачів можна користуватися залежностями, вживаними у ферментативній кінетиці або при вивченні мікробіологічної трансформації речовин, зростання мікроорганізмів і синтезу основних полімерів клітки.

Таким чином, зростання мікроорганізмів і одночасне споживання субстрату описуються рівнянням диференціальними лінійними першого порядку:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_m N}{Y_{N/S}} \tag{7.5}$$

У системах, в яких лімітуючим чинником є концентрація субстрату, залежність питомої швидкості росту μ або швидкості споживання лімітуючого субстрату S від його концентрації часто описуються гіперболічною функцією:

$$\mu(S) = Y_{N/S} \frac{\mu_m S}{K_S + S} \tag{7.6}$$

$$v = v_{\max} \frac{S}{K_S + S} \tag{7.7}$$

де v – швидкість споживання субстрату (мг/кг за добу, або мг/л за добу);

μ_m, $v_{\max}$ – відповідно максимальні питомі швидкості росту мікроорганізмів і споживання субстрату в умовах нелімітованого концентрацією субстрату (мг/кг за годину, або мг/л за годину);

$Y_{N/S}$ – витратний коефіцієнт (приріст біомаси на одиницю спожитого субстрату).

Гіперболічне рівняння використовують і для опису зростання мікроорганізмів (кінетика Моно) і у ферментативній кінетиці (кінетика Міхаеліса-Ментен). Це обумовлено тим, що константи в ньому мають фізичний сенс, а саме характеризують максимально можливу швидкість реакції і спорідненість субстрату до ферменту або клітки K_s.

За відсутності обмежень на відносно доступному і нетоксичному ксенобіотику зростання мікроорганізмів описується кривою зростання (рис. 7.2а, крива 1) з лаг-фазою (фазою адаптації), зростанням по експоненті, стаціонарним станом при вичерпанні субстрату, відмиранням (лізисом) кліток. Відповідно змінюється концентрація субстрату (рис. 7.2б, крива 1).

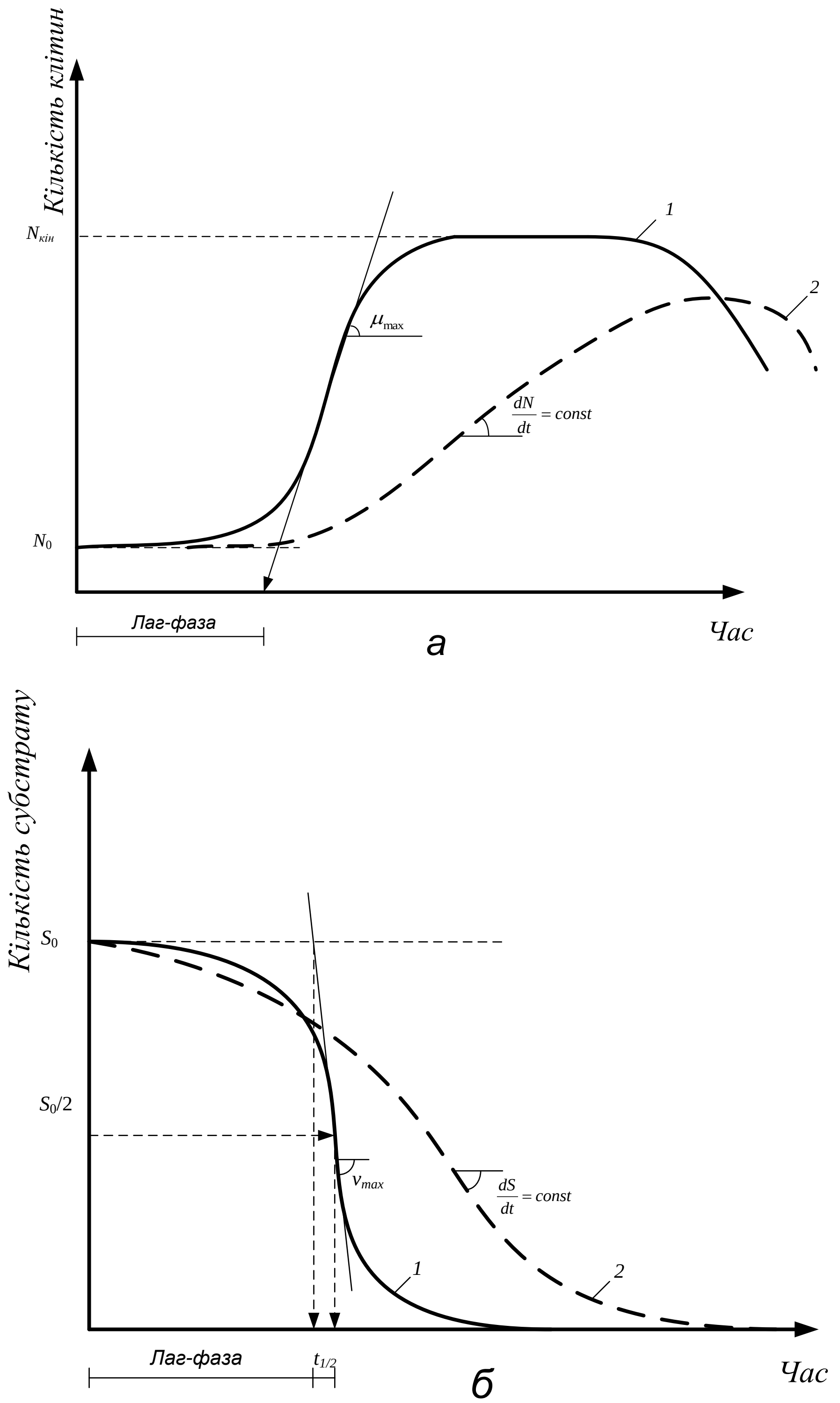


Рис. 7.2. Криві зростання мікроорганізмів (а) і споживання субстрата-ксенобіотика (б): *1* – зростання мікроорганізмів і спад ксенобіотика за відсутності лімітації субстратом; *2* – зростання мікроорганізмів і споживання ксенобіотика за наявності транспортних (дифузійних) обмежень.

При біодеградації ксенобіотиків в природних середовищах за тривалість лаг-фази приймають час, необхідне мікроорганізмам для розкладання приблиз-

но 10% субстрату. У лаг-фазі при адаптації мікробної популяції відбувається синтез ферментів, що здійснюють біодеградацію або засвоєння ксенобіотика. Лаг-фаза досить тривала. Тривалість її залежить від фізіологічної активності і генетичних особливостей мікроорганізмів, оскільки ферменти, що впливають на ксенобіотики, і їх аналоги знаходяться під контролем складних регуляторних механізмів. При повторному попаданні ксенобіотика в дане місцепроживання адаптаційний період зменшується. Адаптація популяції може зберігатися декілька місяців після вичерпання субстрату. Наприклад, ґрунтовий біоценоз зберігає здатність швидко, без тривалої лаг-фази впливати на гербіцид 2,4-Д протягом року з моменту першого контакту з цим гербіцидом.

У аеробних процесах лінійне зростання найчастіше обумовлене дефіцитом кисню із-за низької швидкості його доставки до кліток унаслідок малої розчинності у воді. Відповідно лінійно убуває вміст субстрату-ксенобіотика в середовищі (рис. 7.2 б, крива 2).

Низька розчинність субстрату або повільне його вивільнення із зв'язаного стану також часто обумовлюють лінійну динаміку зниження вмісту ксенобіотика. При скріпленні субстрату в середовищі нерухомими фазами знижується його концентрація доступна для кліток і сповільнюється швидкість росту унаслідок збільшення лаг-фази і/або зменшення питомої швидкості росту мікроорганізмів.

Зростання мікроорганізмів на середовищах, що містять субстрати-отрути, відрізняється від зростання на легко засвоюваних субстратах тим помітніше, чим токсичніше субстрат.

Для опису залежності $\mu = f(S)$ для субстратів-отрут найчастіше користуються рівнянням Холдейна:

$$\mu = \frac{\mu_{\max}}{1 + \frac{K_s}{S} + \frac{S}{K_i}}, \tag{7.8}$$

де K_i – константа інгібування зростання субстратом.

Залежність швидкості споживання токсичного субстрату (або питомої швидкості росту) від його концентрації S має вид кривої з максимумом в точці критичної концентрації субстрату $S_{крит}$, після якої превалює дія субстрату, що інгібує (рис. 7.3). Різниця між K_S і $S_{крит}$. може бути невеликою, тому фаза експо-

ненціального зростання незначна або зовсім не спостерігається. За $S > S_{крит}$ зростання мікроорганізмів нестабільне: при внесенні в природні середовища, пересіваннях або в проточних режимах культивування клітин мікроорганізмів елімінуються (вимиваються).

При збільшенні концентрації токсичного субстрату в середовищі тривалість лаг-фази зростає і при певній концентрації стає нескінченною. У цих умовах мікроорганізми можуть зберігати життєздатність, але не розмножуватися – енергія, вивільнена при розкладанні субстрату, витрачається на підтримку життєздатності популяції без приросту біомаси і збільшення чисельності. У природних умовах можливо зникнення токсичного з'єднання, але виділити мікроорганізми, що здійснюють цей процес, не вдається. Якщо мікроорганізми не розмножуються, то спроба зберегти популяцію внесених чужорідних мікроорганізмів в природному біоценозі безперспективна.

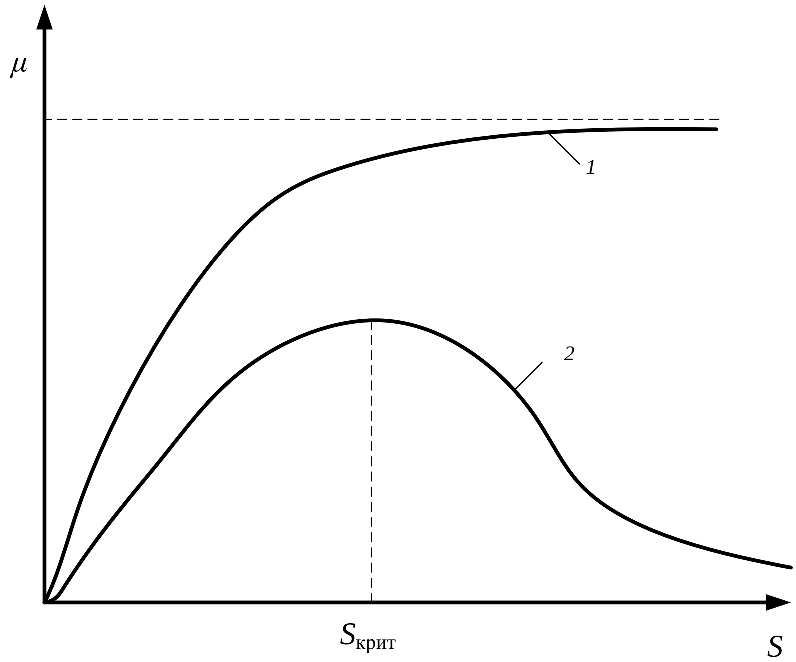


Рис. 7.3. Залежність швидкості споживання токсичного субстрату від його концентрації в середовищі: *1* – класична крива (описувана рівнянням Моно); *2* – крива зростання з урахуванням інгібування субстратом-ксенобіотиком (описувана рівнянням Холдейна).

Іноді зростання мікроорганізмів на токсичних субстратах може нагадувати автокатолітичний процес. У міру зниження концентрації субстрату-отрути в середовищі час генерації мікроорганізмів спочатку знижується, проходить через оптимум, а потім у міру убування субстрату зростає (рис. 7.4, крива 2).

При зростанні на токсичних субстратах мікроорганізми відмирають швидше, ніж при зростанні на нетоксичних субстратах. В цьому випадку потрібні великі витрати енергії на підтримку клітинного метаболізму, тому клітки переходять в стадію спокою без запасу резервних речовин, тобто ослабленими. Крім того, в середовищі можуть накопичуватися токсичні продукти метаболізму, які прискорюють загибель кліток.

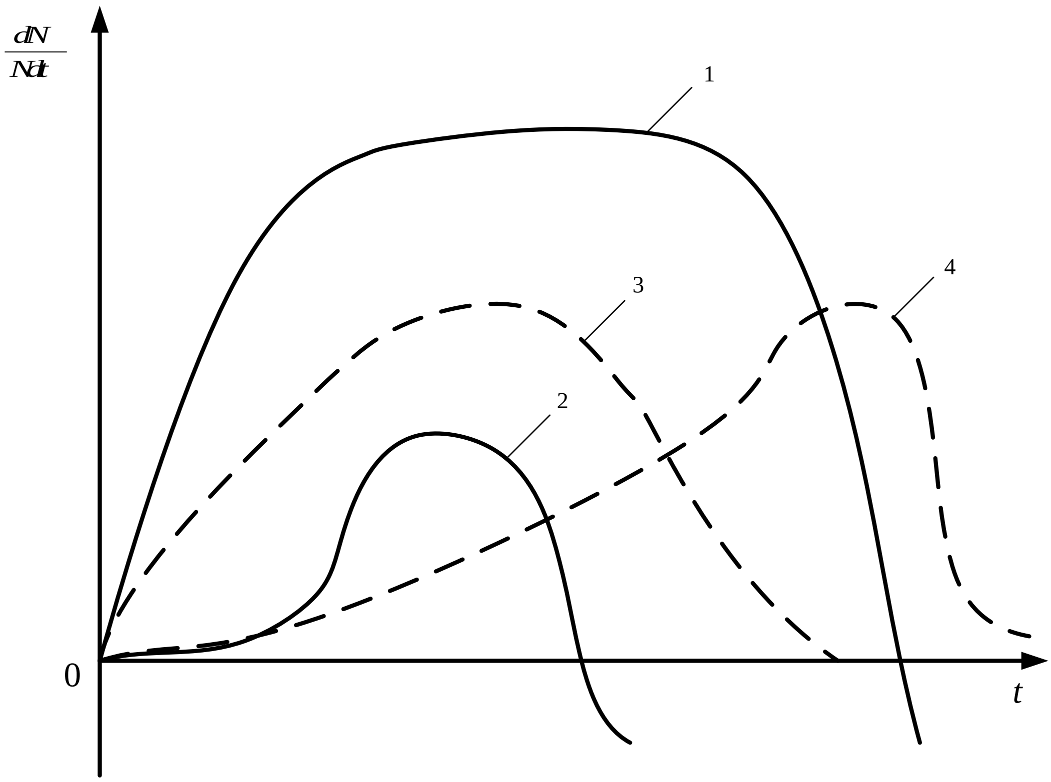


Рис. 7.4. Криві зростання популяції і трансформації субстрату при споживанні ксенобіотика:

1, 2 – швидкості росту мікроорганізмів; *3, 4* – швидкість споживання субстрату-ксенобіотика; *1, 3* – швидкостей росту і трансформації співпадають; *2, 4* – швидкість зростання випереджає швидкість трансформації.

Якщо ростовий субстрат одночасно і трансформований, то максимуми швидкостей росту і процесу трансформації можуть співпадати (рис. 7.4, криві 1 та 3). Максимальна трансформуюча активність найчастіше доводиться на фазу сповільненого зростання (рис. 7.4, криві 2 та 4).

У разі присутності в середовищі одночасно ксенобіотика і доступніших субстратів останні можуть споживатися організмами-біодеструкторами і при цьому по різному впливати на асиміляцію ксенобіотика:

1. Можливо одночасне споживання ксенобіотика з доступнішими субстратами. В цьому випадку ксенобіотик швидко зникає в замкнутій системі або не накопичується у відкритій.

2. Можливо прискорення утилізації ксенобіотика, якщо присутні субстрати стимулюють синтез чинників зростання або ферментів підготовчого метаболізму ксенобіотика.

3. Доступніші для клітки органічні сполуки можуть гальмувати утилізацію ксенобіотика в результаті катаболітної репресії і катаболітного гальмування. В цьому випадку ксенобіотик почне споживатися тільки після вичерпання доступнішого сполуки. Подолати цей процес можна, одержавши мутанти, що втратили регуляторні механізми катаболітної репресії.

При деградації ксенобіотиків в режимі кометаболізму можливі наступні варіанти:

1. Субстрат – індуктор ферментів підготовчого метаболізму і джерело живлення; ксенобіотик – не індуктор, але може служити додатковим джерелом живлення (косубстратом). В цьому випадку з'єднання утилізуються одночасно. Субстрат закінчується, але мікроорганізми продовжують утилізувати ксенобіотик, проте його метаболізм протікає повільніше і у відсутності ростового субстрату може припинитися або змінитися неповною його трансформацією.

2. Субстрат – індуктор і джерело живлення; ксенобіотик (косубстрат) – не індуктор і не джерело живлення. Така ситуація характерна для трансформації з'єднань, що містять галоген, при зростанні на негалогенованих субстратах-аналогах. Відбувається часткове перетворення косубстрату і накопичення продуктів трансформації. Після утилізації субстрату зростання мікроорганізмів припиняється, але в результаті дії індукованої ферментної системи трансформація косубстрату ще продовжується. В результаті накопичення токсичних інтермедіатів прискорюється гальмування деградації ксенобіотика.

3. Субстрат – тільки джерело живлення; ксенобіотик – тільки індуктор ферментів підготовчого метаболізму природних аналогів. Субстратом може бути будь-яке з'єднання, утилізоване мікроорганізмом. Воно є джерелом вуглецю і енергії для біосинтезу одного, декількох або всіх ферментів підготовчого метаболізму. Поведінка мікроорганізмів така ж як у варіанті 2.

Таким чином, в залежності від механізму деградації забруднюючих речовин в кожному окремому випадку підбираються відповідно популяції мікроорганізмів та субстрат, на якому зростають організми-деструктори.

В порівнянні з іншими шкідливими речовинами забруднення вуглеводнями більшою мірою впливає на макрофлору і макрофауну, на естетичне сприйняття навколишнього середовища, і надає дію на мікробну складову біоти. Мікрофлора реагує на зміну і сприяє відновленню навколишнього середовища, проте процес може тривати досить довго. Саме тому мета біоремедіації полягає в прискоренні природних процесів.

7.2. Сучасні технології відновлення забруднених нафтопродуктами екосистем

Нафтове забруднення відрізняється від багатьох інших антропогенних дій тим, що воно дає не поступове, а, як правило, «залпове» навантаження на середовище, викликаючи швидку у відповідь реакцію. При оцінці наслідків такого забруднення не завжди можна сказати, чи повернеться екосистема до стійкого стану або необоротно деградуватиме. У всіх заходах, пов'язаних з ліквідацією наслідків забруднення, з відновленням порушених земель, необхідно виходити з головного принципу: не завдати екосистемі більшої шкоди, ніж та, якої вже було нанесено при забрудненні. Суть відновлення забруднених екосистем – максимальна мобілізація внутрішніх ресурсів екосистеми на відновлення своїх первинних функцій. Самовідновлення і рекультивація є нерозривним біогеохімічним процесом.

Природне самоочищення природних об'єктів від нафтового забруднення – тривалий процес. У зв'язку з цим, розробка способів очищення грунту від забруднення вуглеводнями нафти – одне з найважливіших завдань при рішенні проблеми зниження антропогенної дії на навколишнє середовище. З метою вирішення даної задачі розроблені різні методи рекультивації грунтів, забруднених нафтою і нафтопродуктами.

Рекультивація земель – це комплекс заходів, направлених на відновлення продуктивності і господарської цінності порушених і забруднених земель. Завдання рекультивації – знизити вміст нафтопродуктів і інших супутніх токсичних речовин до безпечного рівня, відновити продуктивність земель, загублену в результаті забруднення [13].

У зарубіжній і вітчизняній практиці відновлення забруднених нафтою грунтів технології рекультивації класифіковані за категоріями *ex situ* і *in situ*. Технології *ex situ* використовується для обробки забрудненого грунту, заздале-

гідь видаленого з поверхні виділеної ділянки землі. Ізоляція і обробка забруднених матеріалів поза ділянкою дозволяють застосовувати особливо складні прийоми обробки, які можуть бути ефективнішими і швидкодіючими, а також безпечнішими для грунтових вод, тваринного і рослинного світу і місцевих жителів. Технологія *ex situ* передбачає обробку привезених з ділянки розливу грунтів на спеціально обладнаних майданчиках. Вивезення забрудненого грунту дозволить швидко ліквідовувати забруднення. Після зняття шару грунту на торф'яниках вносяться мінеральні добрива, а на мінеральних грунтах вносять додатково органічні добрива. Грунт, очищений від нафти, для повернення на відновлені ділянки повинен мати залишковий вміст нафти нижче встановленої ОДК нафти. Технології *in situ* мають перевагу внаслідок безпосереднього застосування їх на місці забруднення. Вибір і застосування технологій *in situ* можуть бути зроблені тільки на підставі одержаних даних про якість оброблюваної поверхні грунту. Крім того, можливо бути потрібно спеціалізоване очищення забрудненої зони. За несприятливих навколишніх умов можуть також виникнути складнощі по відношенню до стійких забруднюючих речовин. Технології *in situ* використовують біологічні, механічні і фізико-хімічні методи. Найбільш перспективними вважаються біологічні методи. Якнайкращі результати спостерігаються при комплексному методі рекультивації забруднених грунтів з використанням агротехнологий з внесенням мінеральних добрив і висівом трав-меліорантов. Ця технологія направлена на активізацію аборигенної ннафтоокиснюючої грунтової мікрофлори і не вимагає значних матеріальних витрат. Для фіторекультівації забруднених нафтопродуктами земель використовується найбільш доступне насіння однорічних і багаторічних трав, що володіють розвиненою кореневою системою, підвищеною стійкістю до нафтового забруднення грунту, адаптовані до місцевих умов.

Біологічна рекультивація – етап рекультивації земель, що включає заходи щодо відновлення їх родючості, після технічної рекультивації. Прийнято розрізняти в біологічному етапі відновлення земель два напрями. Перший – це активізація розкладання нафти в грунті (відновлення грунту), другий – відновлення рослинного покриву. Вибір напряму залежить від початкового стану грунту після технічної рекультивації. Коли подальше проведення технічного прибирання вже не дає належного ефекту і може стати причиною знищення легкоуразних грунтів, тоді активізація мікробіологічного розкладання нафти в грунті залишається єдиною можливою мірою для її доочистки.

Механізм самовідновлення екосистеми після нафтового забруднення досатньо складний. За допомогою агротехнічних прийомів можна прискорити процес самоочищення забрудненого середовища шляхом створення оптимальних умов для прояву потенційної активності мікроорганізмів, що входять до складу природного мікробіоценозу.

Обробка є могутнім регулюючим чинником, стимулюючим саме очищення забруднених нафтою грунтів. Вона позитивно впливає на мікробіологічну і ферментативну активність, оскільки сприяє поліпшенню умов життєдіяльності аеробних мікроорганізмів, які кількісно і за інтенсивністю метаболізму домінують в грунтах і є основними деструкторами вуглеводнів. Обробка грунту створює могутній біологічно активний шар з поліпшеними агрофізичними властивостями. У грунті при цьому створюється оптимальний водний, газо-воздушний і тепловий режим, росте чисельність мікроорганізмів і їх активність, посилюється активність грунтових ферментів, збільшується енергія біохімічних процесів.

Посів на забруднений грунт люцерни і інших бобових культур, трав з розгалуженою кореневою системою сприяє прискоренню розкладання вуглеводнів. Позитивна дія посівів сільськогосподарських рослин, і зокрема багаторічних трав, пояснюється тим, що своєю розвиненою кореневою системою вони сприяють поліпшенню газо-воздушного режиму забрудненого грунту, збагачують грунт азотом і біологічно активними сполуками, що виділяються кореневою системою в грунт в процесі життєдіяльності рослин. Все це стимулює зростання мікроорганізмів і відповідно інтенсифікує розкладання нафти і нафтопродуктів.

Проте необхідно відзначити, що природні аборигенні мікроорганізми володіють обмеженою нафтоокиснюючою активністю, не дивлячись на вищу стійкість до дії чинників зовнішнього середовища. Тому можливим перспективним рішенням є розробка нового, не існуючого в природі виду мікроорганізмів. Цей новий вид, що володіє як мінімум на порядок вищою нафтоокиснюючою активністю, повинен створюватися обов'язково з штучним обмеженням терміну життя з метою запобігання біогенній катастрофі.

Єдиним реальним в даний час способом боротьби з наслідками розливу нафти і нафтопродуктів є комплекс робіт, що включає механічне або фізико-хімічне видалення розлитих нафтопродуктів з подальшим очищенням нафти, що залишається в грунті, біологічними методами за допомогою біодеструкції окиснюючими нафту мікроорганізмами.

Так, наприклад, відомий спосіб, при якому в грунт вносять водний розчин нафторозкладаючих бактерій, проводять оранку, боронування і посів багаторічних трав (патент RU №2320430 від 27.03.2008 р.). Проте цей спосіб високовитратний, оскільки передбачає нарізування щілин на глибині 60-80 см, які заповнюються зообактеріальними і нафторуйнуючими бактеріями, вирощиними на мінеральній воді. Крім того, послідовне застосування агрозаходів через певний проміжок часу (протягом 5 місяців) ускладнює спосіб.

Відомий також спосіб, при якому проводять рекультивацію грунтів, забруднених нафтою шляхом внесення великої кількості бактерійних добрив (4 – 4,5 т/га), а через 2-2,5 місяці проводять оранку, боронування і посів насіння (патент RU №2320429, опубліковано 27.03.2008 р.). У цьому способі очищення грунту від нафти і нафтопродуктів здійснюється не повністю. Тривала меліорація приводить до підвищення енерговитрат на її відновлення.

Крім того розроблений спосіб, при якому здійснюють фітомеліорацію підорного горизонту грунтів (патент RU №2152146, опубліковано 10.07.2000 р.). Недолік цього способу полягає в тому, що запропоновані однорічні і багаторічні трави із-за великої глибини закладення можуть тільки проrости, але вийти на поверхню грунту і розвинути кореневу систему не можуть, внаслідок чого знижується ефективність способу. Отже, меліорація недостатньо ефективна.

Близьким до цього способу є спосіб меліорації нафтозабруднених земель (RU 2481162), що включає обробку грунту, внесення добрив, біопрепаратів і посів трав. При цьому оранку проводять без обороту пласта на глибину 30-35 см з подальшим внесенням цеолітвміщуючих глин – аланітів в кількості 5-6 т/га в суміші з подрібненими рослинними залишками зернобобових культур і листового опаду дерев в кількості 1,5-2 т/га і осіннього посіву однорічної конюшини з підвищеною нормою висіву з розрахунку 25-30 кг/га. Сіміна конюшини заздалегідь замочують в розчині біопрепарата БАЙКАЛ-ЕМ-1 в суміші з параамінобензойною кислотою в концентрації 0,001% кожного компоненту протягом 2-3 годин. Весною у фазі бутонізації-цвітіння біомасу заорюють в грунт, з попереднім обприскуванням травостою аналогічним розчином суміші в кількості 200-300 л/га. Спосіб дозволяє підвищити ефективність відновлення забруднених нафтою грунтів.

Відомий спосіб ведення ліквідаційних робіт території, що піддалася забрудненню, які зводяться до засипки грунтом, зокрема, піском [14]. Недоліком названого способу є низька якість технології рекультивації забрудненої нафто-

продуктами земельної ділянки, а саме з-під засипки нафтопродукти видавлюються і потрапляють в депресії, струмки, тимчасові водотоки, забруднюючи сусідні площі. Нафтопродукти, потрапляючи у водоймища і грунт, посилюють негативні наслідки, різко уповільнюючи окиснювальні процеси в грунтах, приводять до утворення обширних вогнищ вторинного забруднення поверхневих, грунтових вод, підземних водоносних горизонтів.

Розроблена технологія рекультивації забруднених грунтів, що включає локалізацію ареалу забруднення, збір розлитої нафти з траншей і виїмок, обробку забрудненого нафтою грунту бактерійними препаратами і нанесення на забруднену ділянку торфу [15]. Основним недоліком названого способу є обмеженість його застосування. Рекультивація у такий спосіб можлива на грунтах з достатньою твердістю для проходження техніки. Окрім цього, грунтомет розкидає грунт на відстань до 30 метрів, і забруднена земельна ділянка, що знаходиться за межами 30 метрів, продовжує залишатися джерелом забруднення. Положення посилюється, якщо рекультивацію необхідно проводити в болотистій місцевості, де проїзд техніки ускладнений, а часто і неможливий.

Для відновлення родючості земель, забруднених нафтою, розроблений спосіб рекультивації забруднених земель (Патент RU 2171874), який застосовують для ліквідації забруднень продукцією свердловин на території нафтових і газових родовищ, що розробляються, відновлення порушених земель при ліквідації наслідків пошкоджень і відмов трубопроводів. Після локалізації ареалу забруднення в межах забрудненої ділянки проводять відсипання доріг з мінерального грунту для проїзду і розміщення техніки, зокрема грунтометів, в межах траси відсипання які заздалегідь здійснюють збір розлитої нафти. Потім уздовж доріг збирають розлиту нафту, після чого здійснюють бактерійну обробку забрудненої ділянки. Потім грунтометами здійснюють метання торфу в напрямі, перпендикулярному межі забрудненої ділянки і паралельно споруджуваній дорозі, або в напрямі, перпендикулярному дорогам. При цьому дороги відсипають паралельно одна лдній на відстані, що перевищує в два рази дальність метання грунту грунтометами.

Забруднення нафтопродуктами надає істотну негативну дію на структурний стан, водний і повітряний режими грунтів, причому рівень негативного впливу залежить від дози і характеру поллютанта: конденсуюча фракція (дизельне паливо) викликає найбільший негативний ефект при нижчій дозі в порівнянні з легкою фракцією нафти (бензином). Нафтопродукти в грунті призво-

дять до зниження вмісту нітратного азоту, фосфору, калію, практично не змінюють реакцію середовища.

Внесення цеолітов на тлі нафтового забруднення сприяє оптимізації грунтової структури і відновленню водно-фізичних властивостей. Крім того, його застосування як джерела макроелементів сприяє деякому підвищенню вмісту живильних речовин. Цеоліти на забруднених грунтах надають сприятливу дію на відновлення загального мікробного числа, особливо на кількість актіноміцитів, чисельність яких зростає [16].

7.3. Технології біологічного знешкодження нафтопродуктів

В даний час найбільш перспективним методом для очищення забруднених нафтою грунтів, як в економічному, так і в екологічному плані є біотехнологічний підхід, заснований на використанні різних груп мікроорганізмів, компонентів нафт і нафтопродуктів, що відрізняються підвищеною здатністю до біодеградації [19].

Здатність утилізувати важкорозкладаємі речовини антропогенного походження (ксенобіотики) виявлена у багатьох організмів. Ця властивість забезпечується наявністю у мікроорганізмів специфічних ферментних систем, що здійснюють катаболізм таких з'єднань. Оскільки мікроорганізми мають порівняно високий потенціал руйнування ксенобіотиків, проявляють здібність до швидкої метаболічної перебудови і обміну генетичним матеріалом, їм надається велике значення при розробці шляхів біоремедіації забруднених об'єктів.

Під терміном «біоремедіация» прийнято розуміти застосування технологій і пристроїв, призначених біологічному очищенню середовища, тобто для видалення з грунту забруднювачів, що вже знаходяться в ньому [20].

Біоремедіация включає два основні підходи:

– біостимуляція – активізація деградуючої здатності аборигенної мікрофлори внесенням біогенних елементів, кисню, різних субстратів;

– біодоповнення – інтродукція природних і генноінженерних штамів-деструкторів чужорідних сполук.

Біостимуляція *in siti* (біостимуляція в місці забруднення) заснована на стимулюванні зростання природних мікроорганізмів, що мешкають в забрудненому грунті і потенційно здатних утилізувати забруднювач, але не здатних робити це ефективно через нестачу основних біогенних елементів (з'єднань азоту, фосфору, калію і ін.) або несприятливих фізико-хімічних умов. В цьому випад-

ку в ході лабораторних випробувань з використанням зразків забрудненого грунту встановлюють, які саме компоненти і в яких кількостях слід внести в забруднений об'єкт, щоб стимулювати зростання мікроорганізмів, здатних утилізувати забруднювач [19].

Відмінність біостимуляції *in vitro* в тому, що біостимуляція зразків природної мікрофлори забрудненого грунту проводиться спочатку в лабораторних або промислових умовах (у біореакторах або ферментерах). При цьому забезпечується переважне і виборче зростання тих мікроорганізмів, які здатні найефективніше утилізувати даний забруднювач. «Активізовану» мікрофлору вносять в забруднений об'єкт одночасно з необхідними добавками, що підвищують ефективність утилізації забруднювача [19].

Існуючі два шляхи інтенсифікації біодеградації ксенобіотиків в навколишньому середовищі – стимуляція природної мікрофлори і інтродукція активних штамів, не тільки не суперечать одне одному, але і доповнюють друг – друга [21].

Основними чинниками, що впливають на хід біоруйнування органічних забруднювачів, є їх хімічна природа (яка обумовлює можливі шляхи біотрансформації), концентрація і взаємодія з іншими забруднювачами (на рівні їх безпосередньої взаємодії або взаємного впливу на трансформацію).

До несприятливих фізико-хімічних умов, лімітуючих деградацію мікроорганізмами ксенобіотиків в навколишньому середовищі, можна віднести низьку або надмірну вологість грунту, недостатній вміст кисню, несприятливу температуру і рН, низьку концентрацію або доступність ксенобіотиків, наявність альтернативних, легкодоступних субстратів і т.д. Серед біологічних чинників відмічені поїдання інтродукованих мікроорганізмів простими, обмін генетичною інформацією в популяції, фізіологічний стан і щільність вносимої мікробної популяції. Деякі з перерахованих проблем можуть бути вирішені шляхом створення генетично сконструйованих штамів-деструкторів і їх консорціумів, удосконалення методів інтродукції, оптимізації умов існування природних мікробних популяцій.

Таким чином, інтродукція мікроорганізмів приводить до позитивних результатів тільки при створенні відповідних умов для розвитку внесеної популяції, для чого необхідно знати фізіологічні особливості інтродуцента, а також враховувати мікробні взаємодії, що складаються в створеному мікробіоценозі.

Здатність засвоювати вуглеводні нафти властива мікроорганізмам, представленим різними систематичними групами. До ним відносяться різні види мікроміцетов, дріжджів і бактерій. Найбільш активні деструктори нафти зустрічаються серед бактерій. Вони характеризуються здібністю до засвоєння широкого спектру вуглеводнів, включаючи і ароматичні, володіють високою швидкістю росту і, отже, представляють великий практичний інтерес.

Окиснююча нафтопродукти група мікроорганізмів природного походження таксономічно дуже різноманітна. Найбільш активні бактерійні штами відносяться до родів: *Pseudomonas*, *Arthrobacter*, *Rhodococcus*, *Acinetobacter*, *Flavobacterium*, *Corynebacterium*, *Xanthomonas*, *Alcaligenes*, *Nocardia*, *Brevibacterium*, *Mycobacterium*, *Beijerinkia*, *Bacillus*, *Enterobacteria*, *Klebsiella*, *Micrococcus*, *Sphaerotilus*. Серед актиноміцетів увагу привертає численний рід *Streptomyces*. З дріжджів виділяють рід *Candida* і *Torulopsis* [22].

Постійними і домінуючими компонентами природних біоценозів нафтових забруднень є родококки, їх основна екологічна функція – акумуляція газоподібних н-алканов, рідких вуглеводнів нафти і трансформація їх в біомасу. Бактерії цього роду відрізняються високою життєстійкістю при дії несприятливих чинників – низької температури, сонячного ультрафіолету, тривалої відсутності живильних речовин [21].

В даний час активно ведеться пошук мікроорганізмів, що руйнують нафту, особливо при низьких температурах. Активні форми мікроорганізмів виділяються з різноманітних водних і грунтових екосистем, особливо забруднених вуглеводнями або нафтою, а також з мікрофлори нафти і пластових вод нафтових родовищ.

З метою вибору штаму, що зберігає найбільшою мірою нафтоокиснюючу активність при низьких температурах, провели скринінг всієї колекції бактерій (роди *Pseudomonas, Arthrobacter, Rhodococcus*) в агарізованому середовищі з парафіном при температурі плюс 6ºС. Відібрані таким чином 17 штамів вирощували в рідкому середовищі з нафтою при плюс 8ºС. Через 14 діб визначали концентрацію нафтових вуглеводнів методом ІК-спектроскопії. Виявилось, що 12 штамів використовували від 13 до 36% внесеної нафти, два штами – 5-6%, а три були неефективними. Всі 12 штамів були представниками роду *Rhodococcus*: 11 належали до виду *R. Erythropolis*; один – до виду *R. Maris* [21].

Чималий інтерес представляють спороутворюючі бактерії, оскільки вони найбільш стійкі до різних несприятливих дій навколишнього середовища.

Вибір активного мікроорганізму-деструактор вуглеводневих забруднень повинен проводитися з урахуванням ряду вимог. При його пошуку необхідно враховувати, що мікробна біомаса, що вноситься в грунт, не повинна бути чужорідною для грунтової мікрофлори. Ще однією важливою вимогою до мікроорганізмів, що вносяться в грунт, є їх непатогенність. У зв'язку з тим, що технологія мікробіологічного очищення забруднених грунтів передбачає аеробні умови, необхідно вести вибір мікроорганізму-деструктора серед аеробних і факультативно-анаеробних мікроорганізмів. Мікробні клітки можуть піддаватися дії несприятливих чинників навколишнього середовища, отже, мікроорганізм-деструктор повинен володіти високою життєстійкістю.

Крім того, відомо, що для розвитку всіх живих об'єктів, у тому числі бактеріальних клітин, необхідні макро- і мікроелементи. Одним з найбільш важливих елементів є фосфор та кальцій. Недолік одного з цих елементів вже є лімітуючим чинником зростання клітини [6].

Кальцій та фосфор входять до складу відходу сірнокислотної і меланжевої переробки фосфатної сировини при виробництві мінеральних добрив. В якості можливості вторинного використання відходів виробництва мінеральних добрив буде використаний фосфогіпс. Дослідження фосфогіпсу в якості мінеральної добавки, що стимулює зростання мікроорганізмів при біодеструкції нафти, проводили у рідкому мінеральному середовищі без солей кальцію та фосфору. У середу додавали нафту в кількості 1% мас. Біодеструкцію нафти здійснювали за допомогою підібраного консорціуму непатогенних нафтоокиснюючих мікроорганізмів: *Rhodococcus erythropolis* ВКМ АС-1339Д; *Bacillus subtilis* ВКМ В-1742 Д (16); *Fusarium sp.* № 56 (3% об.).

Фосфогіпс вносили в кількості 1;5 і 10% мас. Контролем служив зразок з мінеральним середовищем, нафтою і мікроорганізмами, але без мінеральних добавок. Культивування проводили протягом чотирьох діб на термостатированій гойдалці при 300°С.

Про стимулюючі здатності фосфогіпсу судили по убутку нафти і приросту гетеротрофних мікроорганізмів.

Встановлено, що вже за три доби культивування ступінь біодеструкції нафти і нафтопродуктів в зразках з фосфогипсом склала більше 25% по відношенню до контролю (рис. 7.5), причому кількість фосфогіпсу не впливало на

ступінь біодеструкції. Протягом усього експерименту спостерігався приріст кількості гетеротрофних мікроорганізмів (рис. 7.6).

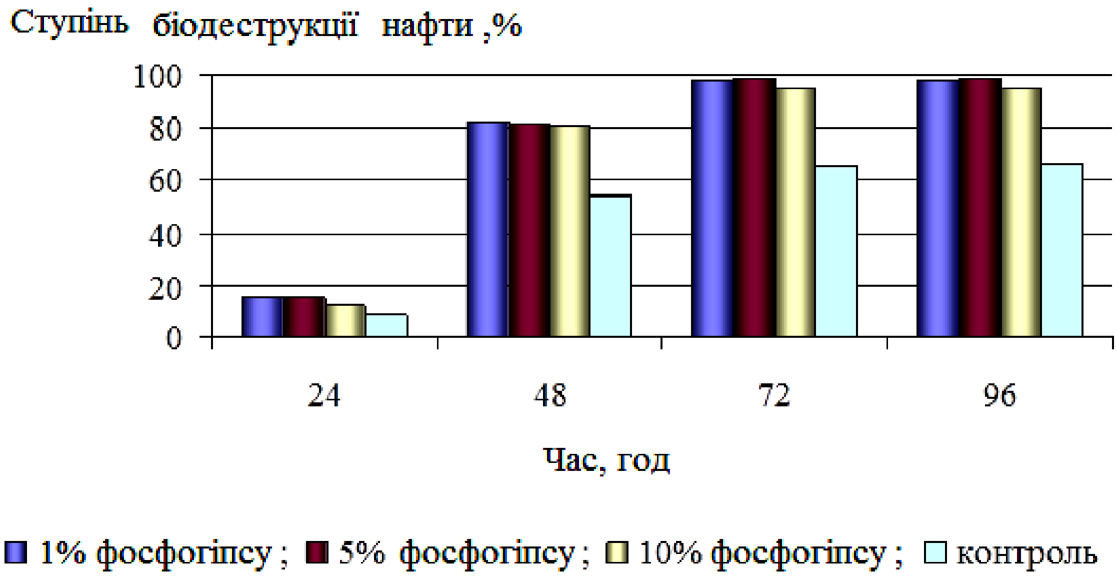


Рис. 7.5. Ступінь біодеструкції нафти у полному мінеральному середовищі з додаванням фосфогіпсу

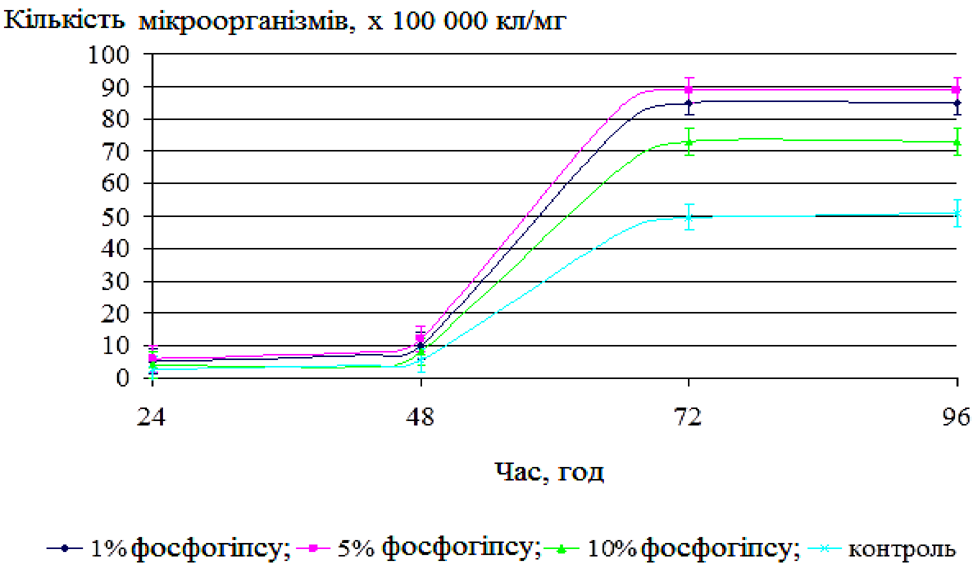


Рис. 7.6. Зростання гетеротрофних мікроорганізмів у повному мінеральному середовище з додаванням фосфогіпсу

На наступному етапі роботи досліджували фосфогіпс в якості мінеральної добавки, що стимулює зростання гетеротрофних мікроорганізмів, при очищенні нафтошламу зі шламонакопичувача. Для цього був узятий нафтошлам з вмістом нафтопродуктів 10,5% мас. Дослідження проводили у скляній чашці

об'ємом 200 мл. Для біодеструкції нафти в нафтошлам вносили підібраний консорціум непатогенних нафтоокиснюючих мікроорганізмів: *Rhodococcus erythropolis* ВКМ АС-1339Д; *Bacillus subtilis* ВКМ В-1742 Д (16); Fusarium sp. № 56 (3% об.). В якості мінеральної добавки вносили фосфогіпс у кількості 1; 5 і 10 % мас. Контролем 1 служила чашка з нафтошламом та мікроорганізмами, але без мінеральних добавок. Контролем 2 служила чашка з нафтошламом без мікроорганізмів і мінеральних добавок. У міру необхідності здійснювався полив водою до вологості верхнього шару 60%. Досвід проводився протягом 60 діб при 300°С. Про стимулюючу здатності фосфогіпсу судили по убутку нафти і нафтопродуктів, а також побічно за приростом гетеротрофних мікроорганізмів.

Дослідження показали, що вже на 30 добу експерименту ступінь біодеструкції нафти і нафтопродуктів в зразках з вмістом фосфогіпсу в якості мінеральної добавки склала більше 11%, а через 60 діб більше 14% по відношенню до контролю 1. Протягом усього експерименту спостерігався приріст кількості гетеротрофних мікроорганізмів в середньому на два порядки. У контролі 2 спад нафти не спостерігалася (таблиця 7.1).

Таблиця 7.1 – Вплив фосфогіпсу на біодеструцію нафти у нафтошламу

Варіант опиту	Ступінь біодеструкції, %		
	10 діб	30 діб	60 діб
Нафтошлам + консорціум + 195осфогіпс (1% масс.)	10,2±0,05	36,1±0,05	45,1±0,05
Нафтошлам + консорціум + фосфогипс (5% масс.)	11,9±0,05	36,7±0,05	45,8±0,05
Нафтошлам + консорціум + фосфогипс (10%масс.)	10,1±0,05	35,8±0,05	44,7±0,05
Нафтошлам + консорціум без фосфогипсу (контроль 1)	6,7±0,05	24,3±0,05	30,6±0,05
Нафтошлам без фосфогипсу (контроль 2)	2±0,05	3±0,05	4±0,05

Таким чином, відхід виробництва мінеральних добрив – фосфогіпс – є активним стимулятором росту гетеротрофних мікроорганізмів і може служити замінником дорогих мінеральних добавок [6].

7.4 Дослідження наявних способів використання біологічних культур

Застосування технологій, заснованих на використанні біопрепаратів, є перспективним способом ліквідації забруднень. Цей спосіб відрізняє високий ступінь очищення, економічність, простота, надійність і екологічність; крім того, він вдало комбінується з механічними і фізичними способами.

Технологія біоочищення полягає в нанесенні біопрепаратів на забруднену поверхню або його змішуванні із забрудненими нафтопродуктами субстратами у присутності біогенних елементів (азоту, фосфору, калію і ін.) у вигляді звичайних мінеральних добрив при інтенсивній аерації. При очищенні грунтів, витягнутих грунтів проводять спушення, а при очищенні води, цистерн і інших місткостей аерацію створюють барботажем повітря. Внесення біопрепаратів на великі за площею території і акваторії проводять за допомогою розбризкуючих пристроїв, якими обладнали поливні і пожежні машини, вертольоти чи ж річкові і морські судна.

Технологія біоочищення різних середовищ і поверхонь від забруднення нафтопродуктами застосовується в наступних випадках:

– як засіб для повного очищення від забруднення після використання механічних і фізичних способів;

– у сукупності з фізичними способами для комбінованого очищення, наприклад, у вигляді препарату, іммобілізованного на плаваючому у воді носії;

– як єдиний спосіб, коли застосування механізмів або агрегатів для попереднього збору забруднювача неможливе із-за важкодоступності місця забруднення або неекономічно;

– коли застосування інших способів приводить до ще більшого забруднення природного середовища токсичними продуктами.

Основні етапи технології біоочищення наступні [8-11]:

I. Підготовчий етап:

– обстеження забрудненого середовища, поверхні;

– відбір проб і хімічний аналіз;

– розробка план-графіку проведення очисних робіт або розробка проекту рекультивації забруднених земель;

– приготування робочої суспензії;

– підготовка необхідних технічних засобів;

–м механічні і монтажні інженерно-технічні роботи;

II. Проведення очисних робіт:

– обробка забрудненого середовища, поверхні робочою суспензією;

– аерування і дощування середовища або поверхні що очищається;

– контроль процесу очищення;

– повторні внесення робочої суспензії (при необхідності) з подальшим контролем процесу очищення;

III. Завершальний етап:

– механічні і демонтажні інженерно-технічні роботи;

– фітомеліорація грунтів;

– утилізація осадів, що утворилися;

IV. Здача завершених робіт:

– обстеження очищеного середовища, поверхні;

– складання, підписання і затвердження акту приймання-здачі очищеного середовища, поверхні або рекультивованих земель.

Основними компонентами біопрепаратів є екологічно безпечні бактерійні біомаси природних сапрофітних штамів (продуцентів), як правило *Acinetobacter bicoccum, Acinetobacter valentis; Arthrobacter sp.; Rhodococcus sp.*; а також їх різних поєднань. Штами бактерій виділяють з активного мула нафтопереробного заводу і забруднених нафтопродуктами зразків грунту, що усуває проблему адаптації мікроорганізмів до реальних умов забруднення.

Всі штами, використані для створення біопрепаратів, непатогенні, нетоксичні і не надають дії на хід природних природних процесів.

Біопрепарати випускаються спеціалізованим біохімічним комбінатом у вигляді порошку живих бактерій, що дозволяє перевозити їх на будь-які відстані будь-яким видом транспорту.

Для випадків використання біопрепаратів в місцях, віддалених на невеликі відстані від місця їх виробництва, біопрепарати випускаються у вигляді суспензії або пасти.

Утилізація нафтопродуктів біопрепаратами триває до максимального вичерпання забруднювача; при цьому ні як кінцеві, ні як проміжні продукти токсичні речовини не утворюються.

Кінцевими продуктами розкладання нафтопродуктів є вуглекислий газ і вода. Біомаса мікроорганізмів, що збільшується при цьому, – основа біопрепаратів – при вичерпанні забруднювача відмирає і перетворюється на гумус (у разі очищення грунту) або в донний мул (у разі очищення водоймищ) Біопрепара-

ти активно розкладають нафтопродукти в широкому діапазоні температур (від 10ºС до 50ºС) і pH (від 3,0 до 9,0).

Оптимізація умов застосування біопрепаратів в процесі очищення визначається, виходячи із забрудненого об'єкту природного середовища, кількості забруднювача, гідрометеорологічної обстановки на місці робіт, наявності технічних засобів і можливості їх оперативної доставки.

Біопрепарати найбільш ефективні:

– при температурі середовища не нижче + 10ºС і не вище + 50ºС;

– вологості поверхні грунту близько 70 % повної вологоємності;

– створенні оптимальної концентрації кисню;

– внесенні основних біогенних елементів (амонійного азоту, водорозчинних солей фосфору, калію, магнію і т.д.);

– відсутності токсичних для біопрепаратів з'єднань або їх попередньої нейтралізації і видаленя.

Технологія може бути застосована для очищення грунтів і водної поверхні від нафтопродуктів при температурі нижче +10ºС. При цьому тривалість очищення збільшується, якщо не проводитиметься додаткового підігріву робочої суспензії біопрепарата вище +10ºС, але не більше +50ºС.

На процесі очищення грунту негативно позначається як нестача вологи, так і перезволоження грунтів: при недоліку вологи мікроорганізми піддаються висушуванню і інактівіруются, тоді як при її надлишку створюються анаеробні умови, що викликає загибель аеробних бактерій, що становлять основу біопрепаратів.

За наявності в середовищі дуже токсичних для мікроорганізмів важких металів, що очищається, досить збільшити дозу біопрепарата удвічі, при цьому одна частина препарату адсорбує важкі метали на себе і гине, а інша частина – бере участь в процесі очищення.

Як вже зазначалося, проведенню біоочищення передує обстеження стану забрудненого середовища або поверхні. На підставі одержаних даних складається план заходів щодо проведення технологічного процесу біоочищення.

Для життєдіяльності мікроорганізмів необхідні біогенні елементи – вуглець, азот, фосфор, калій, магній, кисень та ін., які входять до складу організмів і виконують життєво необхідні біологічні функції.

Для повного споживання мікроорганізмами 1 тонни нафтопродуктів потрібна присутність основних біогенних елементів в наступних кількостях:

– азоту – 63 кг;

– фосфору – 47 кг;

– калію – 29 кг

Ці живильні елементи додаються в робочу суспензію біопрепарата у вигляді звичайних мінеральних добрив, які використовуються в сільському господарстві; причому найбільш важливим аспектом є оптимізація робочої суспензії за азотом.

Для забезпечення необхідної кількості живильних елементів додаються мінеральні добрива або солі:

1) для азоту:

– сечовина (карбамід) – (46 % азоту) – 137 кг;

– аміачна селітра (азотнокислий амоній, 33 % азоту) – 190 кг;

– сульфат амонію (21 % азоту) – 300 кг;

– натрієва селітра (азотнокислий натрій, 16 % азоту) – 393 кг;

– нітрат кальцію (14 % азоту) – 450 кг; для фосфору:

– діамофос (двозаміщений фосфат, 53 % фосфору, 11% азоту) – 88 кг;

– аммофос (однозаміщений фосфат, 51 % фосфору, 19% азоту) – 92 кг;

– подвійний суперфосфат (40 % фосфору) – 117 кг;

– суперфосфат (однозаміщений фосфат кальцію, 19 % фософру) – 247 кг;

2) для калію:

– хлористий калій (до 60 % калія) – 48 кг;

– поташ (карбонат калія, 50 % калію) – 58 кг;

– нітрат калію (46 % калія, 13 % азоту) – 63 кг;

– сульфат калію (45 % калія) – 64 кг.

Для утилізації 1 т нафтопродуктів потрібно (за азотом) 393 кг нітрофоски або азофоски.

Співвідношення біогенних елементів N:P:K у робочій суспензії біопрепарата повинно дорівнювати 2:1:1. Уточнені співвідношення для природних середовищ необхідно визначати у кожному конкретному випадку.

Найбільшу активність біопрепарати проявляють при концентрації забруднювача від 0,05 % до 10,0 %.

Інтенсивність ходу біодеструкції забруднювачів в першому наближенні визначається візуально, що дає підставу проводити додаткову підкормку добривами; при концентрації забруднювачів до 5 % вторинне внесення біогенних елементів не проводиться.

Додаткове внесення органічних матеріалів в грунт, таких як: гній сільськогосподарських тварин (кінський, коров'ячий, свинячий), пташиний послід, торф, деревні ошурки і ін., – сприяє прискоренню процесів очищення грунту. Крім того, наповнювачі покращують структуру грунту, оптимізують її біологічні, хімічні і фізичні властивості.

Для прояву активності біопрепаратів необхідна присутність фізіологічно доступної води.

У разі деструкції нафти, нафтопродуктів, газового конденсату і інших речовин, слабо розчинних у воді і утворюючих з нею емульсії, застосовуються поверхнево-активні речовини подвійного призначення, наприклад, діспергент ДН-75. Якщо забруднювач не розчиняється у воді, проводиться підбір розчинника, в якому розчиняється забруднювач і який розчиняється у воді або хоч би утворює з нею емульсію.

Лімітація зростання і фізіологічної активності кліток біопрепаратів в середовищах з нафтопродуктами відбувається при 50-60 % від повного насичення киснем, тобто при 0,7 міліграм O_2/л, тоді як максимальна розчинність кисню у воді складає 2-5 мг/л; з підвищенням температури розчинність кисню у воді знижується.

При очищенні водної поверхні від нафтопродуктів необхідно підтримувати концентрацію кисню у воді на рівні 2-5 мг/л, для чого на практиці використовують інший показник – кількість повітря, що нагнітається, через середновище. Оптимальне значення цього показника 0,5-1,5 $м^3$ повітря на $м^3$ води за хвилину.

Доза і циклічність застосування біопрепаратів в природних умовах визначаються в основному ступенем забруднення об'єкту і фізико-хімічними чинниками (температурою, pH, аерацією).

Найбільш ефективними біопрепаратами, які широко використовують для ліквідації нафтових забруднень, є бактерійні препарати серії «Біодеструктор» («Валентіс», «Лідер», «Алегро», «Торнадо», «Гера», «Маг» та ін.), створені на основі бактерій, виділених з нафтозабруднених природних середовищ. Для таких мікроорганізмів нафтопродукти є джерелом живлення, і вони природним чином адаптовані до їх споживання.

Основні характеристики біопрепаратів представлені табл. 7.2.

Таблиця 7.2 – Основні характеристики біопрепаратів серії «Біодеструктор»

Найменування препарату	Продуценти	Розкладані субстрати	Діапазон температур,°С	Діапазон pH
1	2	3	4	5
Валентіс	*Acinetobacter*	Сира нафта, мазут, машинне і моторне мастило, бензин, гептил, рослинні масла, тваринні жири, спирти	10-50; 36*	3,0-8,0 7,6*
Алегро	*Acinetobacter (bicoccum)*	Сира нафта, бензин, дизельне паливо, важкі парафіни, ароматичні вуглеводні, феноли, спирти	15-45; 32*	1,0-5,0 3,6*
Лідер	*Rhodococcus*	Сира нафта, мазут нафтопродукти, циклоалкани	15-38; 30*	3,0-8,5 6,0*
Торнадо	*Arthrobacter*	Сира нафта, бензин, важкі парафіни, спирти, тваринні жири, рослинні масла, мазут, феноли	20-30; 28*	3,0-8,5 7,5*
Гера	*Acinetobacter (bicoccum)* + *Arthrobacter* + *Rhodococcus*	Сира нафта, мазут, машинні і моторні мастила, рослинні масла, тваринні жири, гептил, діоксини	20-50; 32*	3,0-9,0 7,0*
Маг	*Arthrobacter* + *Rhodococcus*	Сира нафта, мазут, нафтопродукти, діоксини, пестициди, машинне і моторне мастило, рослинні масла, тваринні жири	15-45; 28*	3,5-8,5 7,0*

Примітка: * – оптимальна температура.

Технологія застосування біопрепаратів серії «Біодеструктор» універсальна для очищення від нафтопродуктів різних природних середовищ і сприяє відтворенню природних біологічних процесів в них за рахунок відновлення єдино-

го циклу обміну речовин, що досягається внесенням мікроорганізмів, розкладаючих шкідливі і токсичні речовини.

Кількість біопрепаратів, необхідна для деструкції нафтопродуктів залежно від ступеня забруднення середовища і фізичної ваги забруднювача, приведена табл. 7.3.

Таблиця 7.3 – Кількість біопрепаратів, необхідна для деструкції різних доз забруднювачів, з розрахунку на вуглеводні (1:1000)

Ступінь забруднення, %	Кількість нафтопродуктів, т	Доза препарату, кг	Коригувальні коефіцієнти
до 5 %, низка	до 10	10	1,0
10 %, середня	до 50	50	2,5
20 %, висока	до 100	100	5,0
> 20 %, дуже висока	> 100	> 100	> 5,0

Препарат «Деворойл» використовується для очищення забруднених нафтою ділянок на залізничних підприємствах. До складу препарату входить вирощена за спеціальною технологією асоціація кліток нафтоокиснюючих мікроорганізмів і добавки, активізуючі процес біодеструкції нафти.

Біопрепарат «Деворойл» володіє рядом переваг перед іншими відомими способами біологічного очищення нафтозабруднених земель: нетоксичний і непатогенний; володіє високою активністю окиснення вуглеводнів різних класів і деяких їх похідних, включаючи ароматичні вуглеводні і канцерогени типу бенз(а)пірен; адаптований до середовищ з солоністю до 150 г/л; стійкий до різких коливань температур і значного хімічного забруднення середовища; використовується в малих дозах; транспортабельний і зручний в зберіганні. Вигідною відмінністю препарату «Деворойл» від ряду інших препаратів є його здатність працювати як на межі контакту з вуглеводнями, так і безпосередньо в товщі нафтового шару. Вказана властивість препарату забезпечує виграш в часі, необхідному для нейтралізації забруднення, що особливо важливо при ліквідації аварійних ситуацій.

За допомогою приведених вище препаратів проводять технологічний процес біологічного очищення забрудненого маслом грунту, особливості якого полягають в наступному. При очищенні поверхневого шару грунту завглибшки до 30 см проводять спушення забрудненого шару на невеликих територіях під-

ручними засобами (лопати, граблі, мотики аі ін.), на великих площах – за допомогою трактора з підвісними знаряддями (плуги, борони, культиватори). Потім невеликі забруднені площі обробляють робочою суспензією біопрепарата за допомогою простих поливальних пристосувань, великі території – за допомогою дощувальних установок, брандспойта пожежних або поливальних машин.

Спушення і зволоження шару грунту, що очищається, проводять не рідше за 2 рази на тиждень; вологість грунту в процесі очищення підтримують на рівні 65-70 % повної вологоємкості; при необхідності повторюють обробку грунту робочою суспензією біопрепарату.

При неможливості постійного спушення грунту і при додатковому надходженні забруднювача на її поверхню необхідно систематично вносити робочу суспензію біопрепарату і підтримувати вологість грунту (на рівні близько 70 % її повної вологоємності) впродовж всього вегетаційного періоду при температурі > 10ºС. В цьому випадку деструкція нафтопродуктів і інших забруднювачів проводиться в шарі грунту завглибшки 30-50 мм.

З урахуванням рельєфу місцевості і глибини проникнення забруднювача прокладають дренажну траншею або колодязь-водоприймач на глибину нижче за рівень забруднення. При сильному забрудненні нафтопродукти поступають в дренажну систему, звідки їх необхідно відкачувати.

Проводять буріння свердловин на глибину забруднення на відстані 2-5 м один від одного по периметру «плями» і усередині нього. На кожусі перфорованих труб, що поміщаються всередину свердловин, розташовують отвори для повітря і водних розчинів; верхні частини труб забезпечують різьбленням для під'єднування до компресора.

Через свердловини здійснюють промивку товщі забрудненого грунту робочою суспензією біопрепарата. При цьому одночасно в свердловини подають стисле повітря. У дренажній системі промивальні води додатково обробляють робочою суспензією біопрепарата. Остаточне очищення грунтового шару здійснюють багатократним прокачуванням через свердловини одержаних промивних вод, що містять біопрепарат з мінеральними живильними елементами, і повітря, підігрітого до температури 25-30ºС.

На кінцевому етапі промивні води направляють в спеціальні ємності для подальшої обробки біопрепаратом. Водно-нафтову суміш, що накопичується в дренажній системі, також направляють в місткості для подальшої утилізації.

Для очищення грунту або при неможливості оперативного застосування біопрепаратів до поверхневого шару грунту використовують спосіб екскавації грунту і грунту.

З цією метою проводять виїмку грунту або грунтової маси на глибину забруднення; транспортують на спеціально відведені (побудовані) для цієї мети майданчики з бетонною основою або покриті водонепроникною плівкою і збирають забруднену грунтову масу в бурти. За наявності родючого шару грунту його необхідно знімати, складувати і піддавати біоочищенню окремо.

Труби укріплюють на майданчику і перекладають їх соломою або повітропроникними матами. На шар соломи або матів укладають грунтову масу, висота її шару не повинна перевищувати 500 мм. Для поліпшення повітрообміну і прискорення очищення грунтову масу рекомендується перемішувати з ошурками і гноєм. Потім обробляють грунтову масу робочою суспензією біопрепарату. За допомогою компресорів через прокладені перфоровані труби забезпечується рівномірна аерація всього шару забрудненого грунту.

Перемішування шару грунтової маси, що очищається, і його зволоження проводять не рідше ніж 2 рази на тиждень; при необхідності повторюють обробку грунту робочою суспензією біопрепарату.

Після очищення грунтову масу повертають в місце екскавації.

При зниженні концентрації забруднювача в грунті до 3-8 % починає спонтанно з'являтися трав'яна рослинність. Як завершуючий етап рекультивації грунту рекомендується проводити фітомеліорацію, що полягає у висіві нафтостійких трав і деревних культур, характерних для даної грунтово-кліматичної зони. При цьому розвиток рослинності за рахунок активізації різосферної (прикореневої) мікрофлори мінералізує залишкові вуглеводні.

Цікавим є дослідження сумісної дії біопрепаратів та біоремедиації за допомогою дощових черв'яків, проведені вченими іркутського державного університету [24]. У лабораторних умовах вивчали вплив дощових черв'яків і нафторуйнуючого мікробіологічного препарату, а також їх бінарної суміші на зразки забрудненого нафтою грунту. Трансформація нафтового забруднення, зниження фітотоксичності досліджуваних зразків і рекультивація грунту найефективніше відбувається під дією комплексу біодеструкторів.

Було запропоновано для елемінування нафтового забруднення сумісне застосування мікробіологічних препаратів і дощових черв'яків. При використанні такого підходу передбачалося збільшення швидкості і ступеня біотрансформа-

ції нафтопродуктів, відновлення структури грунту, усунення необхідності додаткової аерації і повторного внесення препарату.

Джерелом мікроорганізмів служив мікробіологічний препарат «Деструйл», рекомендований для очищення грунту від нафти і нафтопродуктів. В якості дощових черв'яків використовували червоний каліфорнійський гібрид *Eisenia foetida*.

Експерименти проводили в садках розміром 180 мм – 120 мм – 60 мм, поміщаючи туди зразки забрудненого грунту (товщина шару 50 мм). У роботі використовували дерново-підзолистий грунт, в який додавали нафту Марківського родовища Іркутської області (з розрахунку 25 г нафти на 1 кг грунту). У один з дослідних садків вносили мікробіологічний препарат «Дестройл» (0,5 г на 100 г нафтозабрудненого грунту), в іншій – дощових черв'яків, а в третій – додавали «Дестройл» спільно з дощовими черв'яками. Черв'яків брали однакового віку завдовжки 60-70 мм по п'ять осіб. Контролем служив забруднений грунт, в який не додавали ні черв'яків, ні «Дестройл».

Кількісний вміст нафти, екстрагованої хлороформом, в процесі дослідженн визначали на спектрофотометрі СФ – 46, при λ = 286 нм [25].

Визначення швидкості вермітрансформації грунту черв'яками вели по оригінальній методиці (патент RU №96114221). У основі цього методу лежить реєстрація товщини шару копролітов, що накопичуються на поверхні субстрату. Оцінку фітотоксичності водних витяжок з грунтів здійснювали на проростання насіння редиски. Підраховували число пророслого насіння і вимірювали довжину проростков. Кожен експеримент проводили не менше ніж з трьома паралелями і в 5 біологічних повторностях.

Додавання в грунт черв'яків, а ще більшою мірою мікробіологічного препарату істотно активізувало процеси елімінування нафти в досліджуваних зразках. У міру збільшення тривалості експериментів спостерігали все більш значне зниження вмісту нафти при сумісній дії червоного каліфорнійського гібрида і препарату «Дестройл» в порівнянні з дією біодеструкторів порізно. Особливо наочне це виявлялося в сорокадобових експериментах, коли спостерігалося помітне зниження впливу окремо внесених дощових черв'яків і мікробіологічного препарату.

У варіантах з додаванням черв'яків спостерігалось підвищення структурованості грунту та його розшаруватості. Це, без сумніву, повинно підвищувати

аерацію і покращувати водний режим грунту, тим самим, сприяючи фізико-хімічним і мікробіологічним процесам руйнування нафти [26].

Поліпшення процесів руйнування нафти, а також інтенсифікація переробки забруднених нафтопродуктами грунтів при додаванні разом з препаратом «Дестройл» дощових черв'яків, підтверджується і збільшенням товщини шару копролітов – грудочок землі пропущених через кишечник черв'яка. Через три тижні, товщина шару копролітов в дослідах, де в грунт додавали нафту (25 г/кг) склала, у варіанті з черв'яками – 3 мм, а там, де окрім черв'яків додавали і мікробіологічний препарат – 9 мм.

Про те, що при дії комплексу біодеструкторів відбувалося значно інтенсивніше знешкодження нафти, свідчили і дані, одержані при тестуванні на насінні редиски.

З табл. 7.4 можна побачити, що при сумісному впливі мікробіологічного препарату і червоного каліфорнійського гібрида, відбувалося значно ефективніше зниження фітотоксичності водних витяжок з грунту, в який додавали нафту, чим в тих випадках, коли компоненти діяли окремо.

Таблиця 7.4 – Вплив біодеструкцій на фітотоксичність водних витяжок з грунту, забрудненою нафтою

Час експозиції, діб	Вплив біодеструкцій на фітотоксичність водної витяжки забрудненого нафтою грунту	Біодеструктори		
		Дощові черв'яки	Мікробіологічний препарат	Препарат і дощові черв'яки
10	кількість проросших сімян, средняя длина проростков	0 0	0 0	0 0
20		0 0	0 0	20,4 16,5
30		3,5 11,0	17,0 33,0	68,0 60,5
40		6,8 11,0	17,0 49,5	81,6 88,0

Контроль: водна витяжка грунту, в який не вносили нафту; к-ть пророслого насіння – 29; середня довжина проростков, мм – 57; початкова концентрація нафти в 1 кг грунту – 25 г.

Через 30 діб від початку експерименту у варіантах з водними витяжками, з забруднених грунтів, в які запускали червоних каліфорнійських черв'яків, проростало всього 3,5 % насіння, там де був доданий «Дестройл» – 17%, а там де були присутні і черв'яки і мікробіологічний препарат – 68 %. Довжина проростков редиски через 30 діб склала відповідно 11, 33 і 60,5 мм.

Таким чином, проведені дослідження показали, що комплекс біодеструкторів, що складається з представників двох трофічних рівнів – асоціацій нафторуйнуючих мікроорганізмів – «Дестройл» і дощових черв'яків, ефективніше елімінував нафту з забрудненого грунту, знижував фітотоксичність зразків, і вів до рекультивації, чого названі біодеструктори це робили окремо.

В даний час запропоновано велику кількість різних комерційних мікробіологічних препаратів як вітчизняного, так і імпортного виробництва. Ряд з них знайшов широке застосування на практиці (Деворойл, Дестройл, Путідойл)

Інститутом Мікробіології АН Росії спільно з Науково-виробничим підприємством «Біотехінвест» розроблений мікробіологічний препарат «Деворойл». Препарат призначений для біодеградації нафти і нафтопродуктів при забрудненні грунтів, водоймищ, поверхонь акваторій, а також внутрішніх поверхонь танків нафтоналивних судно і інших резервуарів.

Мікробіологічний препарат «Деворойл» складається з ретельно підібраного співтовариства нафтоокинюючих бактерій і дріжджів. До складу асоціації входять вегетативні клітки непатогенних штамів культур родів *Rhodococcus, Pseudomonas* і *Yarovvia*. Бактерії здатні окиснюватинафтові н-алкани з довжиною ланцюга C_9 – C_{30} і ароматичні вуглеводні. Вдало підібрана асоціація мікроорганізмів дає препарату безліч принципових переваг, порівняно з іншими препоратами.

Відомий бактерійний препарат «Путідойл» (ТУ 64-16-75-91. Препарат бактерійний Путідойл), призначений для прискорення розкладання нафти, до складу якого входить окиснюючий штам *Pseudomonas putida*. Його недоліком є складна технологія приготування, яка передбачає розпилюючу сушку живої культури бактерій. Такий метод сушки не дозволяє одержати препарат з високим титром кліток внаслідок їх інактівації під дією високих температур. (+60ºC).

Для відновлення життєдіяльності бактерій перед використанням препарату застосовують наступні заходи: перемішують препарат у великій кількості підігрітої до 18-28ºС води, і проводять аерування протягом тривалого часу (16-24 годин). Це ускладнює процес і робить неприйнятним застосування препарату в польових умовах. Крім того, препарат «Путідойл» надає пригноблюючу дію на природний мікробний ценоз [27].

Відомий біопрепарат "Лесорб-біо (патент РФ 2193533), який містить аеробні нафтоокиснюючі бактерії і органічний субстрат – сорбент "Лесорб" (17,5-10,5%), що є продуктом обробки рослинного матеріалу (мох, деревина, торф). В якості аеробних нафтоокиснюючих бактерій біопрепарат містить штами: *Mycobacterium flavescens EX-91, Mycobacterium species IЖ 4, Rhodococcus species 56Д, Acinetobacter species HB-1*, підібрані відповідно до умов території, яку потрібно очищати. Недоліком цього препарату, як і описаного вище, є складність складу, зокрема бактерійного, а також складність багатостадійної технології приготування, яка передбачає роздільне вирощування компонентів мікробної маси, приготування концентрованої клітинної суспензії, перемішування з сорбентом і подальшу сушку компонентів.

Біопрепарат «Нафтокс» для очищення грунту і води від нафти і нафтопродуктів (Патент РФ №2053206). Препарат містить нормальні парафіни (C_{12}-C_{18}) м 1,0-1,5%, щавлевокислий амоній (ЩКА) – 0,05-0,1%, воду – 98,95-98,40 і аеробні нафтоокиснюючі бактерії, що входять разом з водою до складу культуральної рідини. До складу бактерій в препараті використані *Mycobacterium phlei* або *Pseudomonas aeruginosa* або *Rhodococcus species*. Препарат дозволяє достатньо ефективно проводити очищення грунту і поверхні води від нафтових забруднень, має нескладну технологію приготування.

Одержані, як правило, в результаті селекції або методами генної інженерії штами мікроорганізмів широко використовують для очищення водоймищ і грунтів від нафтопродуктів. Як монокультура так і консорціум мікроорганізмів входять до складу препаратів, які наносяться на нафтовий субстрат забрудненої ділянки [28].

Проте при використання таких препаратів виникають деякі труднощі. Мікроорганізми, що входять до складу препаратів, не завжди витримують конкуренцію з місцевою мікрофлорою, внаслідок чого остання швидко пригнічує штучно створені штами, і інтенсивність біодеструкції виявляється нижче очікуваної. Проблему не вирішило ні використання в препаратах чистих культур, ви-

ділених з природних біоценозов, ні введення до складу живильного середовища для отримання препаратів специфічних для забруднень вуглеводнів, оскільки різні нафтопродукти можуть істотно відрізнятися фракційним складом вуглеводнів, що припускає необхідність використання специфічних для даного складу мікроорганізмів-біодеструкторів.

Завдання було вирішене тим, що в способі очищення водоймищ і грунтів від нафтових забруднень, мікроорганізми препарату, перед нанесенням в середовище, культивують в середовищі, що містить нафтосубстрат забрудненої ділянки, узятий в кількості, що забезпечує симбіотичне зростання мікроорганізмів препарату і нафтосубстрата забрудненої ділянки. (Патент RU 2104248). Вказане культивування мікроорганізмів в середовищі, що містить нафтосубстрат забрудненої ділянки, дозволяє адаптувати їх до існування в умовах даного забруднення, а саме до його хімічного і видового складу його природної мікрофлори. В результаті такої підготовки мікроорганізми активніше і довше здійснюють біодеструкцію вуглеводнів субстрату забрудненої ділянки, перетворюючи їх в екологічно нешкідливу біомасу.

Даний спосіб здійснюють в місцях розливів нафти і нафтопродуктів при їх видобуванні, транспортуванні, зберіганні і використанні, зокрема для ліквідації крупних скупчень нафти і нафтопродуктів в поглибленнях земної поверхні, що перетворилися протягом часу в щільну бітумоподібну масу. Спосіб забезпечує повніше очищення водоймищ і грунтів від нафтових забруднень і нормалізує мікро- і макрофлору забрудненої ділянки.

В Україні найбільш відомими є препарати: «Десна» – (розробка Українського дослідницького центру екології нафти і газу, м. Київ), Консорціум мікроорганізмів – (Інститут високих технологій, м. Київ), «Деворойл», який проводиться за російською ліцензією ВАТ «Фермент », (м. Ладижин) і нещодавно рекомендований Мінекології «Simbinal» (розробка Інституту ботаніки НАН України). У Росії широко застосовуються окрім зазначених вище «Олеоворін», , «Валентіс», «Нафтокс», «мікроміцетів», в Білорусі – «Родобел», «Родобел-Т». Ці препарати є ліофілізованими культурами або пастою, на основі яких готуються робочі розчини для обробки нафтового забруднення.

Список використаної літератури до розділу

1. Кузнецов А. Е. Научные основы экобиотехнологии.Учебное пособие / А. Е. Кузнецов, Н. Б. Градова. – М.: Мир, 2006. – 504 с.
2. Вылкован А. И. Современные методы и средства борьбы с разливами нефти: Научно-практическое пособие / А. И. Вылкован, Л. С. Венцюлис, В. М. Зайцев, В. Д. Филатов. – СПб.: Центр-Техинформ, 2000. – 204 с.
3. Гвоздиков В. К. Технические средства ликвидации разливов нефтепродуктов на морях, реках и водоемах: Справочное пособие / В. К. Гвоздиков, В. М. Захаров. – Ростов-на-Дону, 1996.
4. Аренс В. Ж. Эффективные сорбенты для ликвидации нефтяных разливов / В. Ж. Аренс, О. М. Гридин // Экология и промышленность России. – 1997. – С. 32-37.
5. Артемов А. В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтяных загрязнений: Технологии промышленной и бытовой очистки вод / А. В. Артемов и др. // Вода: Химимя и екология. – 2008. – №1.– С. 19-25.
6. Алиев С. А. Рекомендации по рекультивации нефтезагрязненных земель / С. А. Алиев, Д. В. Гвозденко, М. П. Бабаев, Д. А. Гаджиев.– Баку: Элм, 1981. – 26 с.
7. Андресон Р. К. Изучение факторов, влияющих на биоразложение нефти в почве / Р. К. Андресон, Л. А. Пропадущая // Коррозия и защита в нефтегазодобывающей промышленности. – М., 1979. – №3. – С. 30-32.
8. Щепакин М. Б. Эколого-технологический комплекс для очистки гидросферы от нефти и нефтепродуктов / М. Б. Щепакин, Г. И. Гафаров, Г. М. Мишулин, И. Х. Исрафилов // Экология и промышленность России. – 2000. – С. 41-44.
9. Аренс В. Ж. Нефтяные загрязнения: как решить проблему / В. Ж. Аренс, О. М. Гридин, А. Л. Яншин // Экология и промышленность России. – 1999. – С. 33-36.
10. Надеин А. Ф. Очистка воды и почвы от нефтезагрязнений / А. Ф. Надеин // Экология и промышленность России. – 2001. – С. 24-26.
11. Гладун В. Д. Неорганические адсорбенты из техногенных отходов для очистки сточных вод промышленных предприятий / В. Д. Гладун, Н. Н. Андреева, Л. В. Акатьева, О. Г. Драгина // Экология и промышленность России. – 2000. – С. 17-20.

12. Бенза Е. В. способы удаления аварийны разливов с поверхности почвы / Е. В. Бенза // Материалы XIV молодежной научной конференции «геология, полезные ископаемые и геоэкология северо-запада Росии». – С. 216-218.

13. Реймерс Н. Ф. Природопользование / Н. Ф. Реймерс // Словарь-справочник. – М.: Мысль, 1990. – 637 с.

14. Бондаренко А. П. Восстановление экосистем нарушенных нефтепродуктами: учебное пособие / А. П. Бондаренко, К. У. Базарбеков. – Павлодар, 2006. – 195 с.

15. Технологический регламент на рекультивацию нефтезагрязненных почв на промыслах Западной Сибири. –Тюмень: СибНИИНП, 1993. – С. 7-12.

16. Коновалова Е. В. Влияние цеолитов и фитомелиоранта на агроэкологические показатели нефтезагрязненных почв в криоаридных условиях забайкалья: автореф. дис. канд. с.-х. наук / Е. В. Коновалова. – Улан-Удэ, 2009. – 19 с.

17. Разработка установки по рекультивации и утилизации нефтезагрязненной почвы / Г. Б. Курманбаев, А. К. Калыбаева, Д. Б. Бектас, Г. Н. Камалова http://www.rusnauka.com/12_KPSN_2014/Tecnic/8_166639.doc.htm.

18. Вельков В. В. Биоремедиация; принципы, проблемы, подходы / В. В. Вельков // Биотехнология. – 1995. – № 3–4.- С. 20-27.

19. Логинов О. Н. Биотехнологические методы очистки окружающей среды от техногенных загрязнений / О. Н. Логинов, Н. Н, Силищев, Т. Ф. Бойко, Н. Ф. Галимзянова. – Уфа: Гос. изд. научно-тех. литературы «Реактив», 2000. – 100 с.

20. Биология. Большой энциклопедический словарь / Гл. ред. М. С. Гиляров. – 3-е изд. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1999. – 864 с.

21. Коронелли Т. В. Принципы и методы интенсификации биологического разрушения углеводородов в окружающей среде (обзор) / Т. В. Коронелли // Прикладная биохимия и микробиология. – 1996. – 32, № 6. – С.579-585.

22. Сидоров Д. Г. Полевой эксперимент по очистке почв от нефтяного загрязнения с использованием углеводородокисляющих микроорганизмов / Д. Г. Сидоров, И. А. Борзенков, Р. Р. Ибатулин т др. // Прикладная биохимия и микробиология. – 1997. – Т.33, №5. – С.497-502.

23. Паскин И. И. Фиторемедиация: зеленная революция в экологии / И. И. Паскин // Экология современного мира. М.: Планета. – 2012. –№1. – С. 23-25.

24. Стом Д. И. Экспрессный метод оптимизации состава сред для вермикультивирования / Д. И. Стом, Д. С. Потапов, А. Э. Балаян. – Приоритетная справка на патент. – ВНИИГПЭ ОТД № 20. – № 96114221. – 2006.

25. Куркова З. В. Использование диэлькометрического метода для определения содержания и дисперсности нефтепродуктов в сточной воде / З. В. Куркова, З. М. Бриль, Н. Н. Гулина // Химия и технология воды. – 1990. – Т.12, № 11. – С. 1036-1038.

26. Орлов Д. С. Химия почв / Д. С. Орлов. – М.: Высшая школа, 1978. – С. 342.

27. Новиков Ю. В. Исследования бактериального препарата «Путидойл» предназначенного для очистки водоемов от нефти / Ю. В. Новиков, Н. В. Комзолова // Водное хазяйство. – 1992. – N 2. – С.121-123

28. Обзорная информация. Защита окружающей среды, утилизация отходов, очистка сточных вод и выбросов, промышленная санитария и гигиена в медицинской промышленности. – НИИСЭНТИ НПО «Медбиоэкономика». – 1992. – Выпуск 3. – С. 29.

29. Шестопалов О. В. Охорона навколишнього середовища від забруднення нафтопродуктами: навч. посіб. / О. В. Шестопалов, Г. Ю. Бахарєва, О. О. Мамедова та ін. – Х. : НТУ «ХПІ», 2015. – 116 с.

ЗМІСТ

Наукове видання

Шапорев Валерій Павлович, **Шестопалов** Олексій Валерійович, **Мамедова** Ольга Олегівна, **Бахарєва** Ганна Юріївна, **Кобилянський** Борис Борисович, **Пушкова** Олена Петрівна

Біологічні методи охорони навколишнього середовища від забруднення нафтопродуктами

Монографія

Роботу до видання рекомендувала проф. М. Г. Зінченко

В авторській редакції

План 2015 р., поз. 195

Підп. до друку 01.12.2015. Формат 60х84 1/16. Папір офсет.
Надруковано на ризографі Gestetner 6123CP. Гарнітура Times New Roman.
Ум. друк. арк. 13,5. Наклад 300 прим. Зам. №76-15. Ціна договірна.

Видавництво «Технологічний Центр»

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи ДК № 4452

від 10.12. 2012 р.

Адреса: 61145, м. Харків, вул. Шатилова дача, 4